#### UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Educación y Trabajo Social Facultad de Ciencias



### TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Profesor de Educación Secundaria Obligatoria y Bachillerato, Formación Profesional y Enseñanza de Idiomas

Especialidad: Física y Química

## "Seminario sobre Entropía y Desorden"

#### Alejandra Granja Del Río

**Tutor:** Dr. José Carlos Cobos Hernández

Valladolid, junio 2014

# **Índice**

Resumen	2
I. Introducción	4
II. Objetivos y competencias:	
- Objetivos trabajo	9
- Conocimientos previos	9
- Contribución a la adquisición de las competencias	10
- Temporalización y evaluación	11
III. Contexto: ¿A quién?	13
IV. Contenidos: ¿El qué?	17
V. Metodología: ¿Cómo? y ¿Por qué?	58
VI. Justificación y conclusiones	64
VII. Bibliografía	67

#### Resumen

En este trabajo se recogen una serie de apartados importantes a la hora de impartir un seminario sobre "Entropía y desorden". Se comienza realizando una pequeña introducción, posteriormente se enumeran los objetivos que se pretenden conseguir, estando entre ellos repasar y profundizar los contenidos relacionados con la Termodinámica y la Entropía, así como los conocimientos previos necesarios (antecedentes), recogidos en el currículo de Castilla y León. Igualmente, se pretende que este trabajo contribuya a que el alumno adquiera las competencias básicas para el caso de del 4º curso de E.S.O. Otro apartado, y a nuestro juicio el más importante y extenso, es el de los contenidos mínimos que debe conocer el profesor que va a impartir el seminario. Estos contenidos tienen que adaptarse al grupo de alumnos al que va dirigido. En el apartado de Metodología, se propone una pequeña guía de adaptación a cada nivel, que pueda servir de ayuda al profesor para impartir el seminario. Finalmente, se realiza una breve justificación de la propuesta desarrollada para este Trabajo Fin de Máster.

## I. Introducción.

El documento oficial que motiva la realización de este trabajo es el Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales. En él se indica que todas las enseñanzas oficiales de Máster concluirán con la realización y defensa pública de un Trabajo Fin de Máster.

Por tanto, la presente memoria corresponde al Trabajo Fin de Máster del Máster en Profesor de Educación Secundaria Obligatoria y Bachillerato, Formación Profesional y Enseñanza de Idiomas, donde se ha tratado de poner en práctica parte de los conocimientos adquiridos durante la realización del Máster.

Con los estudios de Física y Química, sobre todo en los primeros cursos, se pretende conseguir que el alumno adquiera una cultura científica mínima. Dotándoles de los conocimientos necesarios para poder tratar, decidir o atender cualquier tema científico y/o tecnológico que afecte o esté relacionado con la vida cotidiana, tan dependiente en la actualidad del progreso y avance científico.

Hoy en día es conocida la desmotivación de los jóvenes de secundaria y bachillerato hacia el estudio de las asignaturas de ciencias. Cursar estas asignaturas les supone un esfuerzo que no ven recompensado a corto y medio plazo. Hay expertos en didáctica que atribuyen esta desmotivación a la falta de estímulo, éste se debería acentuar desarrollando actividades, utilizando recursos didácticos, etc., que hagan que el alumno se interese y desarrolle todo su potencial científico. Para conseguir este objetivo, en esta memoria, se proponen un conjunto de actividades que de alguna manera hagan que el alumno salga de la rutina, algunas de éstas podrían ser: excursiones, laboratorios prácticos y un conjunto de seminarios a impartir fuera del aula, con el propósito de despertar en ellos su curiosidad hacia temas científicos, consiguiendo que, poco a poco, vayan adquiriendo gusto por los temas científicos. Con la programación de estas actividades, se pretende atender a todo tipo de alumnado, trabajar las distintas partes de la inteligencia y del desarrollo cognitivo del alumno.

He de resaltar que la actitud de un profesor es muy importante, pues un profesor motivado, interesado, consecuente y comprometido ayuda a que el alumno se integre y adquiera esas cualidades y actitudes (es fundamental predicar con el ejemplo).

En particular, en este trabajo se pretende profundizar en el conocimiento de la entropía y romper con el miedo o temor que sugiere este término, comprender correctamente su significado real, desmitificar la fuerte relación que se establece entre ésta y el desorden, y que se arrastra a cursos y etapas posteriores de la vida. Es muy complicado cambiar esta idea preconcebida por una idea científica acertada-

No nos ceñiremos a buscar exclusivamente un seminario atractivo, ya que a veces puede resultar engañoso e incluso los alumnos pueden no tomárselo en serio. Además de atractivo, debe diseñarse de forma que deje bien establecidas las ideas y conceptos que se pretenden transmitir.

Trataremos los objetivos que se pretenden conseguir con este trabajo, para posteriormente seguir con el contexto y con el tipo de alumnado a quien va dirigido el seminario.

Los contenidos de este trabajo empiezan estableciendo o repasando las bases de la Termodinámica clásica, necesarias para entender la entropía desde el punto de vista macroscópico, para continuar con una versión básica y simple de la entropía entendida desde el punto de vista microscópico. Todo esto sin necesidad de desarrollar grandes cálculos matemáticos que puedan desmotivar y hacer fracasar una actividad como esta, y lo que es más importante, intentando que se comprenda la Física que subyace de las definiciones y términos. Esto es lo que más puede atraer a los alumnos, en contraposición con el desarrollo matemático. Aún así, es importante no dejar de mencionar la necesidad de un lenguaje científico y de la rigurosidad y seriedad que otorgan las Matemáticas y el desarrollo matemático a la ciencia.

Otro apartado es la metodología propuesta. Los planteamientos metodológicos están determinados por las creencias que el profesor tiene sobre lo que es la Ciencia y el papel que debe jugar en el sistema educativo. Es indudable que los alumnos tendrán una imagen de la Ciencia directamente relacionada con las teorías y la actitud que transmite el profesor. Si se asume como objetivo de la labor docente el aprendizaje de los alumnos, la evaluación es un elemento más a considerar. En nuestro caso, en la valoración, también hemos de contemplar el esfuerzo del alumno, y así tratar de evitar la idea en los alumnos de la evaluación como un proceso exclusivo de control y estrés.

Para finalizar este trabajo fin de máster, se tratan algunas conclusiones que se pueden extraer de ésta memoria.

La dificultad de las ciencias reside más en el tópico y en la actitud inicial que lo que realmente son. Las ciencias otorgan gran variedad de estrategias de aprendizaje y maneras de enseñar, desde clases magistrales, a experimentos en el aula y en el laboratorio, seminarios (como en nuestro caso), símiles con la realidad y la vida cotidiana etc. Muchas veces relacionar las clases y los conceptos con la realidad ayuda a motivar al alumnado y a demostrar la utilidad de la ciencia en la vida cotidiana, con preguntas tan simples como: "¿Qué usas diariamente que haya sido producto de la ciencia?", con esta pregunta se les hace

meditar sobre la importancia de la ciencia, y cómo nos ayuda a progresar, evolucionar y mejorar la calidad de vida de las personas. Queremos dar una visión profundizando en lo físico, en lo que subyace debajo de difíciles desarrollos matemáticos o lejanos pensamientos de la Teoría de Cuerdas. El centro es la Física que nos rodea cada mañana al desayunar o al ir a tomar un chocolate con churros por la tarde.

II. Objetivos y competencias.

#### Objetivos del trabajo:

Con este trabajo se pretende:

- Repasar los conocimientos aprendidos en los temas que desarrollan el currículo y que están relacionados con este trabajo (apartados de calor, trabajo, Termodinámica ...)
- Profundizar en los conocimientos adquiridos en la etapa o curso correspondiente, pues en las sesiones normales de clase, adaptadas del currículo, se habrán sentado las bases para los contenidos propuestos en este trabajo.
- Comprender la necesidad del esfuerzo personal (los conocimientos no se adquieren solos) y la importancia y consecuencias que han supuesto los descubrimientos científicos a lo largo de la historia.
- Fomentar la expresión escrita, la creatividad y el pensamiento crítico siempre fundamentados en argumentos lógicos y científicos.
- Tratar de acercar la ciencia al alumno.

#### Conocimientos previos:

Según el Real Decreto 52/2007, de 17 de mayo, en segundo de la E.S.O. en el primer apartado ("Calor y temperatura") del Bloque 3 ("Transferencia de energía") se introducen los conceptos de calor y temperatura que sentarán las bases para los cursos posteriores de Física y Química.

#### Bloque 3. Transferencia de energía.

#### Calor y temperatura.

- <u>Interpretación del calor como forma de transferencia de energía.</u>
- Distinción entre calor y temperatura. Los termómetros.
- El calor como agente productor de cambios. Reconocimiento de situaciones y realización de experiencias sencillas en las que se manifiesten los efectos del calor sobre los cuerpos.
- Propagación del calor. Aislantes y conductores.
- Valoración de las aplicaciones y repercusiones del uso del calor.

#### Luz y sonido.

- La luz y el sonido como modelos de ondas.
- Luz y visión: los objetos como fuentes secundarias de luz.
- Propagación rectilínea de la luz en todas direcciones. Reconocimiento de situaciones y

realización de experiencias sencillas para ponerla de manifiesto. Sombras y eclipses.

- Estudio cualitativo de la reflexión y la refracción. Utilización de espejos y lentes.
- Descomposición de la luz: interpretación de los colores.
- Sonido y audición. Propagación y reflexión del sonido.
- Valoración del problema de la contaminación acústica y lumínica.

De los subapartados que se incluyen, son los dos primeros los que mejor se relacionarían con el tema de este trabajo, aunque para ese curso y para el siguiente (segundo y tercero de E.S.O.), consideramos que los contenidos propuestos, más que ayudar y satisfacer la necesidad de responder a dudas, curiosidades y ganas por aprender, podrían dar lugar al rechazo de la ciencia y más concretamente de la Física y la Química; por ello este seminario se propone para cursos superiores: cuarto de la E.S.O. y primer y segundo curso de Bachillerato.

# Contribución a la adquisición de las competencias, si tuviera lugar durante la etapa de la E.S.O:

#### Competencia en el conocimiento y la interacción con el mundo físico:

- Reforzar, profundizar y dar una nueva visión de los conceptos de calor, calor específico y trabajo.
- Aprender conceptos como energía interna, entropía clásica y entropía de información, de manera sencilla y adaptada al nivel.
- Entablar relación entre los conceptos a reforzar y profundizar y los conceptos a aprender.
- Aplicar el pensamiento científico de manera razonada y bien argumentada.

#### Competencia matemática:

- Emplear el lenguaje matemático para cuantificar y manejar los fenómenos naturales: calor, temperatura, entropía.
- Emplear conceptos sencillos de probabilidad aplicados a la Física y Química.

#### Competencia en comunicación lingüística:

- Adquirir el vocabulario científico referente a la Termodinámica.
- Redactar un resumen o lo que el profesor estime oportuno empleando el lenguaje científico y una argumentación científica clara.

#### Competencia en el tratamiento de la información y competencia digital:

- Usar el ordenador para redactar el resumen de evaluación y buscar ejemplos e información que ayuden en su reflexión.

#### Competencia aprender a aprender:

- Reflexionar sobre los conceptos y el tema tratado de modo que se planteen interrogantes y traten de resolverlos ellos mismos.

#### Temporalización y evaluación:

#### Temporalización:

Como bien indica el título, lo que se propone es dar un seminario, y por tanto, lo propio sería que durara alrededor de una hora, aunque si fuera necesario podría dividirse en dos partes de una hora, todo depende del curso y de la clase. Del curso, porque cuanto menor es el nivel, es lógica la necesidad de avanzar de forma más lenta al ser sus conocimientos menores. De la clase, porque es más fácil avanzar con un grupo de alumnos participativo, interesado y trabajador que en uno que no posea estas cualidades.

Por todo esto, se estima una hora como mínimo, aunque fácilmente se podrían dedicar dos horas.

#### Evaluación:

La finalidad de todo proceso de enseñanza es que los alumnos aprendan y crezcan como personas, no sólo importa adquirir una serie de conocimientos, si no que éstos les ayude a madurar científicamente y a relacionar los conocimientos adquiridos con el mundo que les rodea fuera del aula.

Este seminario, podría impartirse después del examen del bloque correspondiente al tema con el que está relacionado (depende del nivel). De este modo, los alumnos tendrían una base reciente sobre la que establecer los nuevos conceptos, así les serviría de repaso y de profundización, de esta forma, el aprovechamiento y la utilidad del seminario sería mayor.

También, se podría realizar una pequeña prueba antes del seminario y después del mismo para que los propios alumnos evalúen su cambio y sus posibilidades, lo cual fomentaría su motivación.

Para valorar su esfuerzo y recompensarlo de alguna manera, se les puede pedir que entreguen un resumen, una opinión sobre el tema del seminario y una reflexión acerca de los conocimientos adquiridos sobre el tema y sobre la ciencia en general. En este resumen, se

valorará la capacidad de síntesis, la expresión escrita, la facilidad de uso de un vocabulario científico, la ortografía y el razonamiento científico argumentado, contribuyendo todo lo anterior a la competencia "aprender a aprender" (en el caso de cuarto de la E.S.O.). También, se tendrán en cuenta la actitud, el comportamiento y la participación.

No sólo se perseguirá la evaluación y aprendizaje del alumnado, si no la del propio profesor. El profesor debe tener en cuenta el interés que muestran los alumnos por el tema, el contexto social donde se encuentra ubicado el Centro, el nivel de participación, etc, para extraer sus propias conclusiones e introducir los cambios oportunos para mejorar los aspectos débiles y progresivamente introducir los cambios necesarios para obtener el mejor resultado posible.

III. Contexto: ¿A quién?

Los contenidos que se van a explicar y tratar en este trabajo están desarrollados al máximo nivel. El profesor de secundaria debe dominar todos los contenidos para poder transmitírselos a los alumnos, independientemente del curso o nivel del que se trate, aunque cierto es que no en todos podrían explicarse los mismos conceptos ni con la misma profundidad. Dicho esto, en este apartado se van a enumerar los distintos cursos en los que se podría impartir y dentro de qué bloque se incluiría o respaldaría esta temática. No obstante, en los apartados dedicados a la metodología se hará más énfasis en el ¿cómo y hasta dónde?.

En la L.O.E., ley vigente en este momento, así como en el proyecto de ley L.O.M.C.E. recogen la existencia de las asignaturas de Física y Química en cuarto de la E.S.O. y primero de Bachillerato, así como las dos asignaturas de segundo de Bachillerato (Física y Química).

Según el Real Decreto 52/2007, de 17 de mayo, en la asignatura de 3° de la E.S.O. no tendría cabida, pero sí en la de 4° de la E.S.O. se podría tratar este tema al finalizar el segundo apartado ("Calor y energía térmica") del Bloque 3 ("Energía, trabajo y calor") que comprende:

#### Bloque 3. Energía, trabajo y calor.

Trabajo, potencia y energía mecánica.

- Concepto de Trabajo: unidades. Trabajo mecánico. Aplicación a máquinas y herramientas. Concepto de Potencia: unidades.
- La energía mecánica y sus formas. El trabajo como transferencia de energía mecánica. Principio de conservación de la energía mecánica.
- Valoración del papel de la energía en nuestras vidas. Naturaleza, ventajas e inconvenientes de las diversas fuentes de energía.

#### Calor y energía térmica.

- Concepto de temperatura. Energía térmica.
- Transferencia de energía por efecto de diferencias de temperatura. Equilibrio térmico. Concepto de calor específico.
- Conservación y degradación de la energía. Efectos del calor sobre los cuerpos.
   Cantidad de calor transferido en cambios de estado. Concepto de calor latente.

La energía de las ondas: luz y sonido.

- Concepto de onda. Tipos y características de las ondas.
- Transferencia de energía sin transporte de materia.

 La luz y el sonido. Propiedades de su propagación. Espectro lumínico y espectro acústico.

Para los cursos de Bachillerato de acuerdo con la ley vigente hasta ahora, Real Decreto 42/2008, de 5 de junio, en la asignatura de Física y Química de primero de Bachillerato, el tema propuesto en este trabajo podría tratarse al finalizar el apartado 4 ("La energía y su transferencia: trabajo y calor") que es el siguiente:

#### 4. La energía y su transferencia: trabajo y calor:

- Revisión y profundización de los conceptos de energía, trabajo y calor y sus relaciones.
   Eficacia en la realización de trabajo: potencia. Formas de energía.
- Principio de conservación y transformación de la energía. Primer principio de la termodinámica. Degradación de la energía.
- Profundización en el estudio de los problemas asociados a la obtención y consumo de los recursos energéticos. Perspectivas actuales: Energía para un futuro sostenible.

Ahora bien, según ese mismo Decreto en la asignatura de Física de segundo de bachillerato no tendría cabida, pero sí en la asignatura de Química de ese mismo curso. Además, es en ésta donde se le podría dar mayor énfasis, concretamente al finalizar el apartado 4 ("Transformaciones energéticas en las reacciones químicas. Espontaneidad de las reacciones químicas") de los contenidos del Decreto, y que versan así:

## 4. Transformaciones energéticas en las reacciones químicas. Espontaneidad de las reacciones químicas:

- -Energía y reacción química. Entalpía de reacción. Procesos endo y exotérmicos. Entalpía de enlace. Cálculo e interpretación de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación y la aplicación de la ley de Hess.
- Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas: los combustibles químicos.
   Repercusiones sociales y medioambientales.
  - Valor energético de los alimentos: implicaciones para la salud.
- Condiciones que determinan el sentido de evolución de un proceso químico. Conceptos de entropía y de energía libre.

Como se puede apreciar, este trabajo, adaptado a cada curso, se propone al finalizar ciertos bloques o apartados recogidos en los respectivos Reales Decretos, todo ello con el fin de partir de una cierta base, de modo que los alumnos puedan seguir las lecciones o ejemplos

que se proponen. De esta manera, podrían seguir las explicaciones y les resultaría un seminario más atractivo. Los alumnos han de tener unas nociones iniciales y estar familiarizados con los conceptos de calor, energía, materia, trabajo, temperatura, calor específico, calor latente, probabilidad etc. Estos conceptos se han ido estudiando desde 2º de la E.S.O hasta 2º de Bachillerato, al cursar las asignaturas de Ciencias de la Naturaleza, Matemáticas, Física y Química.

Además, aunque no se recogen en estos Reales Decretos, los contenidos se podrían tratar en el Bachillerato Internacional con menos problemas y, por supuesto, como parte de cursos de profundización y asignaturas optativas que se propongan en los Centro.

Aunque sea una experiencia personal, en 2º de Bachillerato en el IES en el que realicé mis estudios de secundaria, los profesores de Física y de Química nos propusieron asistir una tarde por semana (2 horas) de forma voluntaria a clases de profundización. Las clases tuvieron un porcentaje muy alto de participación. Extrapolando esta experiencia, se podría proponer alguna actividad del tipo anterior para llevar a cabo el seminario propuesto en este trabajo.

En los cursos superiores es más fácil que nuestra propuesta tenga éxito, por el hecho de que los alumnos que cursan Física y/ o Química, es por elección propia y, en general, mostrarán más interés y ganas de aprender. De todos modos, bajo mi punto de vista, si al menos un alumno quiere más y tiene curiosidad e interés, siempre merece la pena.

IV. Contenidos: ¿El qué?

#### 1) Un poco de historia.

Antes de centrarnos en el desarrollo de la Termodinámica, es interesante y necesario realizar un pequeño esbozo de la historia de esta disciplina. Se trata de que el alumnado adquiera una visión de la evolución de la Ciencia a lo largo del tiempo, de manera que pueda apreciar la importancia del "granito de arena" que cada científico, no sólo los más nombrados, ha aportado a cada rama del saber; y, en este caso, a la Termodinámica. Como dijo Newton: "Si he logrado ver más lejos, es porque he caminado subido en hombros de gigantes". Esta frase es una excelente caracterización del proceso colectivo de construcción del conocimiento científico.

Una de las diferencias básicas entre la evolución del hombre y la de los demás animales es que el hombre transforma el mundo que le rodea, tratando de adaptarlo a sus necesidades; al contrario que los animales, que se adaptan a él mediante selección natural. El hombre comenzó a transformar su entorno poco a poco, mediante la acción de "prueba/error", pero con el tiempo aprendió a generalizar la experiencia de los sucesos favorables y a comunicarlos a otros hombres, surgiendo así el mecanismo primitivo de la herencia científica, que hace innecesaria la repetición de tanteos y pruebas.

Para transformar el mundo que le rodea, el hombre necesita **conocimiento y energía**. El hombre primitivo tenía que satisfacer sus necesidades básicas diarias para su supervivencia, pero con el paso del tiempo aprendió que muchos de los fenómenos de su interés seguían ciertas regularidades en el espacio y el tiempo; y, por tanto, podía usarlos en su beneficio. Los desastres, desviaciones ocasionales de dichas regularidades (como derrumbamientos, inundaciones, vendavales e incendios), se atribuyeron a las fuerzas controladoras de la naturaleza: la tierra, el agua, el aire y el fuego. Este modelo de los cuatro elementos constitutivos de la Naturaleza fue defendido por Heráclito (500 a.C.), Empédocles (400 a.C.) y Aristóteles (300 a.C.). La falta de entendimiento de estos fenómenos dio origen a muchas de las teogonías prehistóricas.

Poco a poco, el ser humano fue desarrollando el conocimiento de las fuerzas "naturales" para su beneficio, empezando por diseñar herramientas sólidas que permitiesen un uso más efectivo de su fuerza física, construyendo embarcaciones, utilizando la fuerza de los animales de tiro, descubriendo maneras para hacer fuego y procedimientos para su mantenimiento y control. Las primeras aplicaciones del fuego fueron para calefacción doméstica, defensa y

tratamiento de materiales y de los alimentos (ya se fundía cobre, estaño y hierro hacia el año 3500 a.C.).

El momento culminante de las civilizaciones antiguas tuvo lugar en la Grecia del Siglo V a.C., donde se trató de generalizar el conocimiento a través de la especulación filosófica (como se enseña en las clases de filosofía: «se pasó del mito al logos»). Pese a la divergencia que ocasionó entre la teoría y la práctica "científica", el salto que se dio en el desarrollo del pensamiento humano fue de tal envergadura, que esta cosmogonía perduró por más de dos milenios, hasta el Renacimiento, en el Siglo XV.

Durante este dilatado periodo de tiempo, la ingeniería civil tuvo un auge notable dentro de las realizaciones humanas. Aunque al hablar del origen histórico de la conversión de la energía térmica de un combustible en energía mecánica, suele pensarse en los motores diseñados a partir del Siglo XVII, ya desde el Siglo XII, en el que se trajo la pólvora desde China, se utilizaba su combustión como propulsor de proyectiles en las armas de fuego y con fines acústicos en los fuegos pirotécnicos.

#### Termometría:

La segunda gran revolución científica tuvo lugar en el siglo XVI, con la llegada de la filosofía experimentalista. A partir de ahí, el desarrollo de las ciencias fue tan prodigioso que se ramificaron y multiplicaron, consolidándose separadamente casi hasta nuestros días, por un lado la Mecánica, luego la Electricidad y, finalmente, la Termodinámica.

Desde el principio, el estudio termodinámico de un sistema se ha basado en la consideración y observación cuantitativa de los fenómenos conocidos como térmicos. Este tipo de estudios implica necesariamente la presencia de un termómetro (el aparato que mide la magnitud fundamental temperatura), de ahí que, al principio, se denominara Termometría.

Los pioneros de la Termometría no sabían o no tenían claro el concepto de temperatura, si no que trataban de describir el fenómeno de manera cualitativa (frío, templado, caliente). El primer termómetro (termoscopio) fue obra de Galileo, que lo construyó aproximadamente en el año 1600. Estaba formado por una ampolla de vidrio, que contenía aire, y cuyo extremo se sumergía en un líquido. El volumen de líquido aspirado en diferentes condiciones, que se comparaban unas con otras, servía para medir los cambios en la temperatura (Figura 1). En este termómetro primitivo se basó Torricelli para construir el barómetro, que es el instrumento usado para medir otra magnitud termodinámica, la **presión**, crucial en la descripción científica cuantitativa de los fluidos (sobre todo en el caso de gases y vapores).

Para explicar de manera simple y entendible cómo se traduce o se relaciona el cambio de volumen del fluido utilizado (vapor al principio, líquido posteriormente), con variación de la temperatura, utilizaremos la ecuación de los gases ideales (dejando claro que es un modelo, una aproximación), que se escribe cómo:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$
 siendo  $n = \frac{m}{PM} \rightarrow P \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{PM} \rightarrow P = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{PM} \rightarrow \frac{P}{\rho} = \frac{R \cdot T}{PM}$  (1)

Si nos fijamos en la Figura 1, la presión en la ampolla viene fijada por el comportamiento de las paredes de la misma, que son rígidas (están fijas). Vemos en la ecuación (1) que, al aumentar la temperatura del fluido que contiene, la única variable que se puede modificar es ρ, que tiene que disminuir para que el cociente de la izquierda aumente, ya que el de la derecha también está aumentando y la igualdad se tiene que seguir cumpliendo. A todos los efectos, es como si estuviésemos haciendo el vacío, de manera que el fluido asciende por el tubo. Lo contrario sucedería si enfriáramos (Figura 1).

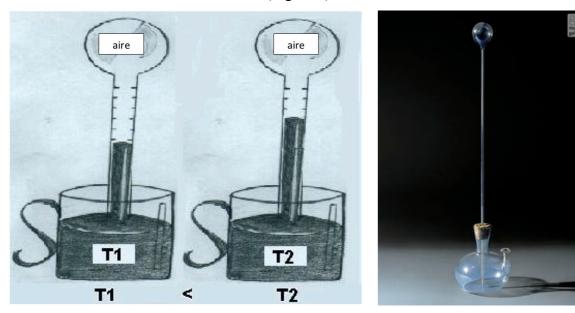


Figura 1. Termoscopio.

Como era de esperar, por a su abundancia en la naturaleza, el primer líquido termométrico utilizado fue el agua, aunque su elección fue desafortunada debido a su dilatación anómala entre 0° y 4° C. Posteriormente se buscaron otros líquidos, como el alcohol (Duque de Toscana, 1641), que evitaban esas dificultades, pero planteaban otras; así, hasta llegar a los termómetros de hoy en día. En aquella época ya se empezaba a distinguir entre temperatura (estado térmico) y calor (flujo de energía térmica), **que no son lo mismo**.

Al principio, como es lógico, los puntos fijos (puntos de referencia) del termómetro fueron subjetivos: la temperatura del cuerpo humano (100° F), el verano más caliente, etc.

Esto evolucionó hasta adoptar puntos fijos objetivos, como el de fusión del hielo saturado de aire y el de evaporación del agua a la presión atmosférica. Una vez fijados éstos, se pudo establecer una escala termométrica al dividir la distancia entre estos dos puntos en un cierto número de divisiones (Farenheit, 1717 y Celsius, 1740). Curiosamente, en la escala Celsius original, el punto de fusión del hielo tenía asignado el valor 100 y el de evaporación del agua era de 0, contraria a la división actual.

La invención de la máquina de vapor en el siglo XVIII (J. Watt), con precursores en España como Jerónimo de Ayanz (Valladolid, 1603), que inventó una máquina de vapor utilizada para sacar el agua en las minas de plata del Potosí (Perú), dio lugar a la Revolución Industrial, que a su vez impulsó el origen de una nueva ciencia, la Termodinámica, que se dedicó al estudio de la transformación del calor (termo) en trabajo (dinámica).

#### Calorimetría:

Para estudiar un sistema termodinámico bajo condiciones reproducibles, es necesario controlar cómo ese sistema intercambia con su entorno: materia energía e información, a través de las paredes que lo delimitan. En el caso de la energía, esta puede intercambiarse en forma de trabajo o en forma de calor. Para medir los intercambios de energía en forma de calor se utiliza un calorímetro, aparato fundamental durante mucho tiempo en el campo de la Termodinámica.

En 1765, después de distintos experimentos empleando termómetros y calorímetros, fue el científico escocés Joseph Black el que llegó a la conclusión de que la transmisión de energía en forma de "calor" dependía de la naturaleza de la propia sustancia. Pero de los experimentos que realizó, a presión constante en líquidos y a volumen constante en gases, obtuvo que el trabajo intercambiado entre el sistema y el exterior era despreciable, dando lugar a la creencia (errónea) de que el calor se conservaba en los procesos térmicos; y, como consecuencia, surgió la conocida teoría del calórico. El calórico (nombre que le dio Lavoisier, 1783) se asemejaba a un fluido elástico, auto-repelente e invisible, que fluía de unos cuerpos a otros (de los calientes a los fríos) y que se **conservaba**.

La teoría del calórico experimentó una profunda crisis como consecuencia del descubrimiento del fenómeno de la conversión del calor en trabajo. En 1798 Benjamin Thomson (Conde Rumford), combatió la teoría del calórico mediante el experimento consistente en el calentamiento de agua mediante la energía de fricción originada al tornear los cañones; es decir, tras mostrar la transformación de energía mecánica en energía térmica

(calor). Su idea principal consistió en que si el trabajo era una fuente inagotable para convertirse en calor, esta magnitud no podía permanecer constante, como se postulaba en ella. Aun así, esta idea de Rumford no fue aceptada inmediatamente, y la teoría del calórico persistió más tiempo, siendo defendida por otros científicos como Laplace.

#### Termodinámica clásica:

Alrededor de 1850 Lord Kelvin introdujo la palabra Termodinámica como combinación de "thermo"=calor y dinámica=potencia o fuerza; y, gracias a él y a Clausius, se dota a esta disciplina de una estructura teórica, estableciendo los pilares de los dos primeros principios de la Termodinámica y del estudio de las propiedades macroscópicas de los sistemas. Además, usaron por primera vez el concepto de función de estado, la definición de energía interna, la escala absoluta de temperatura, el concepto de entropía y proporcionaron la formulación matemática de los procesos reversibles e irreversibles. A Clausius también se deben aportaciones fundamentales en la teoría atómica, y es con la teoría atómica con la que Maxwell y Boltzmann calculan en 1870 la distribución estadística del gas ideal, abriendo paso a la teoría cinética y a la mecánica estadística.

El último tercio del Siglo XIX es prolífico en descubrimientos y teorías: en 1869 se introduce la tabla periódica de los elementos por Mayer y Mendeleiev (lo que da más auge a la teoría atómica). Y, en 1875, publica Gibbs su tesis doctoral sobre "el equilibrio de sistemas heterogéneos y reacciones", en la que introduce los potenciales termodinámicos energéticos; mientras que los entrópicos fueron introducidos anteriormente por Massieu, en 1869, cosa digna de ser resaltada, pues la más moderna formulación de ella los utiliza exhaustivamente. En 1880, Le Châtelier enuncia, entre otros, su famoso principio de la estabilidad de los sistemas termodinámicos.

En el siglo XX, 1901 es una fecha especialmente señalada en la historia de la Termodinámica. En este año tiene lugar, por una parte, la publicación del libro de Gibbs en el que establece la **Mecánica Estadística** como soporte básico de toda la Termodinámica (y no sólo para los gases ideales, como había sido desarrollada por Maxwell y Boltzmann); y, por otra parte, el nacimiento de la Física Cuántica, con la publicación por Planck de su ley de distribución espectral de la radiación del cuerpo negro, para solventar el resultado teórico conocido de que la entropía a T=0 K de todos los sistemas clásicos (energía continua) alcanzaba un valor S(T=0  $K)=-\infty$ , haciéndola incompatible con la fórmula de Boltzmann  $S=k_B\cdot ln\Omega$  (ya que  $\Omega$  debería ser igual a 1 en estas condiciones; lo cual es absurdo, pues entonces los sistemas no podrían existir).

Mecánica Cuántica y Mecánica Estadística, desde entonces unidas, han servido para dar a la Termodinámica la base teórica rigurosa que ha logrado elevarla a la Ciencia que es capaz de conectar el mundo microscópico con el macroscópico.

En 1906, Nernst enuncia el llamado Tercer Principio de la Termodinámica, que en realidad no es más que una consecuencia de la definición de entropía de Boltzmann; y que, más tarde, dará lugar a las relaciones de incertidumbre de Heisenberg.

La Termodinámica del no-equilibrio, también llamada de los Procesos Irreversibles o Termodinámica de la Evolución, es iniciada ya por Lord Kelvin, en su estudio de los fenómenos termoeléctricos, y adquiere una estructura formal con los trabajos de Onsager publicados en el año 1931. En 1947, Prigogine formula el principio de mínima producción de entropía fuera del equilibrio.

La Termodinámica es históricamente la última parte de la Física Macroscópica en ser establecida. Para su estudio, es necesario utilizar el concepto de entropía, cuyo significado es difícil de captar y entender, por lo que su conocimiento ha sido siempre más lento y se produce con cierto retraso respecto del resto de magnitudes que se utilizan para formularla.

#### 2) Objeto de la Termodinámica:

Son **tres** los elementos básicos que constituyen el Universo termodinámico: **materia**, **energía e información**, que conectan el sistema en estudio, el entorno que lo rodea, y las paredes a través de las cuales se relacionan ambos.

Desde el punto de vista molecular, la *materia* representa el *bloque de edificios* del Universo, que están moviéndose y colisionando entre sí constantemente. Está constituida por entidades elementales (átomos, moléculas, etc.) de tamaño efectivo del orden de  $d_0=10^{-10}$  m, separadas entre sí por distancias de ese mismo orden de magnitud para sustancias condensadas, o del orden de  $10 \cdot d_0=10^{-9}$  m en el caso de sustancias gaseosas. Estas entidades atómico—moleculares están compuestas a su vez de otras entidades (como, por ejemplo: núcleos, etc.), cuyo tamaño es del orden de  $10^{-15}$  m o menores.

Cuando varían su estructura interna, debido a las interacciones entre los electrones en los átomos, dan lugar a las llamadas <u>reacciones químicas</u>; mientras que cuando se deben a los nucleones (protones y neutrones) en los núcleos, dan lugar a las llamadas <u>reacciones nucleares</u> (escala subatómica).

Estas interacciones originan una *redistribución* de la <u>energía</u> entre las partículas; ya que, como consecuencia de estos procesos, hay una cierta cantidad de energía cinética que está distribuida de manera bastante uniforme entre todas las partículas. La noción macroscópica de temperatura está así relacionada, sencilla y directamente, con la cantidad de energía cinética asociada a una muestra dada:  $\langle Ec \rangle = 3/2 \cdot k_B \cdot T$ .

Inherente a estas ideas es la noción de que la materia no es en absoluto estática, sino que cuando se examina a nivel submicroscópico resulta estar en violenta agitación. La energía se refiere, pues, al movimiento, a la evolución, a la dinámica de la materia o al trabajo necesario para transformar y mover la materia.

La <u>información</u> (relacionada con la entropía, como luego se verá), da las pautas para definir (caracterizar) qué tipo de microestructura de la materia vamos a tener, cómo se organiza a nivel microscópico. La información nos da cuenta de cómo se coloca el *bloque de edificios* del Universo, y es una característica intrínseca de cómo éstos se relacionan con el entorno que los rodea (Figura 2).

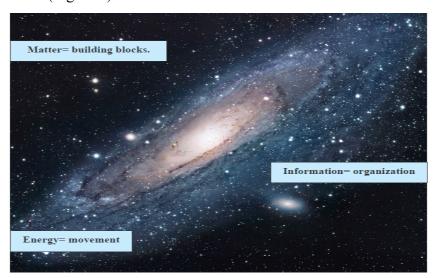


Figura 2. Elementos básicos del Universo Termodinámico.

Tomado de "To Measure what Information is Measurable",

Antonio Ruiz Mariscal (FIS2005).

Hay varias formas en las que la energía puede presentarse en las interacciones a que da lugar, energías cinética  $E_c$  y potencial  $E_p$ ; donde esta última  $(E_p)$  se subdivide, a su vez, en energía potencial intermolecular, intramolecular, de interacción con un campo externo o de contorno (que sirve para confinar, en su caso, a los sistemas cerrados).

Lo mismo puede decirse sobre la información, que también puede presentarse de distintas maneras (Figura 3):

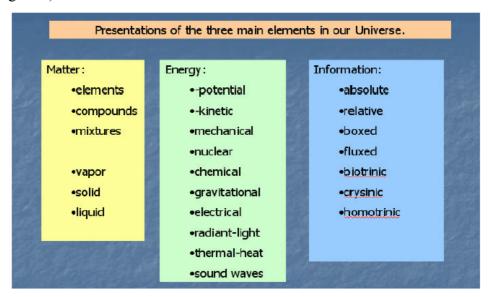
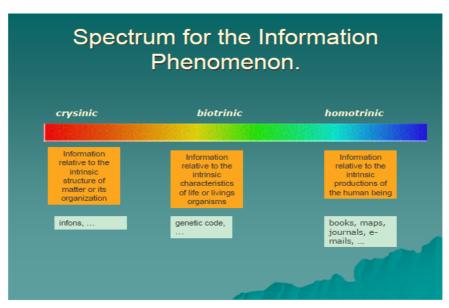


Figura 3. Forma en que se presentan los tres elementos principales del Universo.

Tomado de "To Measure what Information is Measurable",

Antonio Ruiz Mariscal, (FIS2005).

También podríamos definir un espectro de los fenómenos de información, como el que sigue:



**Figura 4.** Espectro de los fenómenos de información.

Tomado de "To Measure what Information is Measurable",

Antonio Ruiz Mariscal, (FIS2005).

De manera general, se puede enunciar la **Termodinámica** como la parte de la Física que estudia las propiedades macroscópicas de los sistemas físicos que intervienen en procesos en los que se intercambia energía, materia e información.

Cuando se habla de propiedades macroscópicas, se quiere dar cuenta de las propiedades que *surgen* como consecuencia del promedio estadístico de millones de coordenadas que describen a nivel microscópico las "entidades elementales" que forman el sistema (ya sean átomos, moléculas, etc.), es decir, se acepta que ese sistema físico está formado por muchas individualidades, pero (al menos al principio de este trabajo), se ignorara la estructura atómico— molecular o constitución del sistema. De forma que, como consecuencia, se acepta que la Termodinámica no puede aplicarse a sistemas que no pueden ser descritos en términos de sus propiedades macroscópicas; y que, cuando hablamos de los procesos que realiza el sistema, se refiere a intercambios energéticos y másicos con el exterior, como por ejemplo: los distintos tipos de trabajo de configuración (W), el intercambio de energía en forma de calor (Q), el intercambio de materia (M) y el intercambio de información (S).

El estudio de cualquier rama de la Física empieza con el aislamiento de una región del espacio, o porción de Universo, que queremos caracterizar científicamente.

Esta parte aislada o porción macroscópica, limitada por una superficie cerrada, considerada para su estudio, se denomina **sistema termodinámico**.

Todo lo externo al sistema y que puede interaccionar con él se llama **entorno**.

La superficie de separación puede ser **real**, como puede ser el cilindro que confina a un gas; o **imaginaria**, como por ejemplo una masa de fluido que circula y cuyo progreso se sigue mentalmente.

Las dimensiones de este sistema han de ser suficientemente grandes, como para que podamos definir en él las propiedades macroscópicas, pero no tan grandes como para que sea imposible que todas las partes del mismo evolucionen armónicamente. En resumen, la teoría de la relatividad especial, que anula el principio de acción y reacción de la Mecánica Newtoniana, debido a la existencia de una velocidad finita de propagación de las interacciones, conduce a que podamos afirmar que la Termodinámica no puede aplicarse a sistemas infinitos (muy grandes). Finalmente, la propia definición de sistema termodinámico dice que ésta no puede ser aplicable, tampoco, a sistemas infinitesimales.

Es importante conocer y caracterizar las superficies que delimitan el sistema, ya que condicionan su relación con el entorno, determinando de manera unívoca el tipo de interacciones que tienen lugar entre el sistema y el entorno (exteriores). Estas superficies

pueden ser **prohibitivas** o **permisivas** respecto del intercambio de materia, energía o información:

- Paredes prohibitivas: Aislante (adiabática), impermeable y fija o rígida.
- Paredes permisivas: Diatérmana, permeable y móvil.

El sistema se denomina <u>cerrado</u> cuando sólo se efectúan transferencias de energía en forma de trabajo y/o calor, y <u>abierto</u> cuando, a través de sus paredes, se realizan intercambios de materia y de energía. El sistema es <u>aislado</u> cuando no intercambia ni materia ni energía con el exterior. Cualquier sistema considerado conjuntamente con sus alrededores constituye un sistema aislado (Figura 5), denominado "Universo Termodinámico".

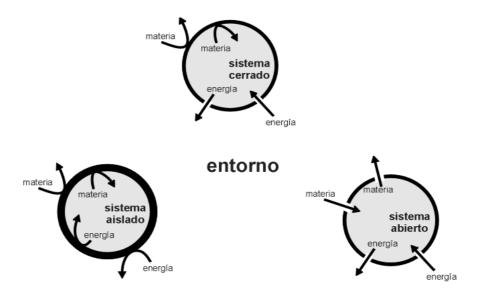


Figura 5. Sistemas termodinámicos.

Por tanto, un sistema termodinámico se describe (macroscópicamente) usando un número pequeño de variables que caracterizan su comportamiento estadístico promedio; mientras que, desde el punto de vista microscópico, está formado por un gran número de entidades elementales individuales, que pueden estructurarse (colocarse) de diferentes formas, dando lugar a los llamados "microestados" del sistema". Por tanto, la especificación del estado de un sistema se puede conseguir de dos maneras diferentes:

a) <u>Descripción microscópica</u>: se especifica el estado dinámico (tres coordenadas de posición y tres de velocidad o momento lineal), de cada una de las individualidades que forman el sistema termodinámico. Son necesarias del orden de  $6 \cdot N_A = 6 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$  coordenadas.

b) <u>Descripción macroscópica</u>: se especifican unas pocas propiedades o parámetros macroscópicos del sistema: volumen, temperatura, presión... Estos parámetros son, como se ha dicho antes, el promedio del comportamiento microscópico de las entidades elementales que forman el sistema. Esto implica una gran reducción en el número de parámetros o variables necesarias a la hora de especificar un sistema, en comparación con la descripción exhaustiva microscópica; y, por tanto, una gran ventaja, puesto que si tuviéramos que considerar todas las individualidades, tendríamos que utilizar las 10<sup>24</sup> coordenadas, y esto sería poco manejable.

Por tanto, para la completa descripción del sistema es preciso especificar la materia que lo forma (los átomos y moléculas que forman los bloques del universo), el estado de agregación en que se encuentra en un instante dado (cómo están organizados estos bloques), y la evolución a la que está sometido por causa de las condiciones iniciales y de contorno (paredes).

La energía puede transferirse de un sistema a otro en forma de trabajo o de calor. El primero va asociado con la variación de alguno de los parámetros macroscópicos del sistema y, el segundo, está asociado con la variación de las coordenadas internas del sistema; es decir, con la variación de los parámetros que hacen referencia a la estructura e interacciones que se producen en algunas coordenadas internas del sistema. Pues bien, el objeto de la Termodinámica consistirá en estudiar las propiedades de los sistemas que participan en procesos donde se pone en juego la materia y energía.

Un sistema está en **equilibrio termodinámico** cuando sus propiedades macroscópicas no dependen del tiempo (estado estacionario) y algunos de sus parámetros (llamados intensivos, como la presión, la temperatura, etc.), tienen el mismo valor en todos los puntos del sistema. Es decir, el equilibrio termodinámico requiere que no se produzcan efectos de histéresis (las propiedades no dependen de la historia previa), y que no sea necesaria una teoría de campos (donde las propiedades dependen localmente de la posición) para caracterizar el sistema.

En sistemas descritos por las variables composición (N), presión (P), temperatura (T) y volumen (V), el estado de **equilibrio termodinámico** implica:

- <u>El equilibrio térmico</u>, es decir, que todas las partes del sistema estén a la misma temperatura.
- <u>El equilibrio mecánico</u>, es decir, que la presión sea la misma en todas las partes del sistema.

- <u>El equilibrio químico</u>, es decir, que la composición sea igual en todas las partes del sistema

Por tanto, la condición de equilibrio no sólo exige que las propiedades sean constantes en el tiempo (estado estacionario) si no que el sistema sea homogéneo espacialmente; puesto que si, aunque las propiedades fueran constantes en el tiempo, existiera alguna inhomogeneidad espacial, el sistema no estaría en equilibrio químico, si no que sería lo que llamamos sistema inhomogéneo.

Se denominará como **proceso** el paso de un sistema desde un estado inicial a otro final, ambos en equilibrio termodinámico, como consecuencia de participar en una interacción Termodinámica con el entorno, a través de las paredes.

#### 3) Energía interna, trabajo y calor:

#### Primer Principio de la Termodinámica (Conservación de la energía):

En general, podríamos afirmar que la Física es la ciencia que estudia las leyes que gobiernan las interacciones y procesos de la materia. La materia posee una determinada energía que recibe diferentes denominaciones de acuerdo con el tipo de proceso o interacción que se produce entre sus partes constituyentes: energía cinética de traslación y de rotación, térmica, eléctrica, nuclear...

Existe una ley universal que gobierna todos los procesos naturales y de la cual no se ha observado excepción alguna: "cualquiera que sea el proceso o transformación que experimenta la energía pasando de una forma a otra, la energía total se conserva" (Conservación de la Energía o Primer Principio de la Termodinámica).

Esta ley de conservación y transformación tiene una parte cuantitativa y otra cualitativa. Desde el punto de vista cuantitativo, en un sistema aislado (y el "sistema termodinámico" es siempre un sistema aislado) la energía es una cantidad constante y, desde el aspecto cualitativo, la energía se convierte sin discontinuidad de una forma de energía en otra constituyendo el llamado Primer Principio de la Termodinámica, aunque se enuncie de otras maneras. Para ilustrar este Principio usaremos la siguiente analogía de Feynman:

Imaginemos un niño que tiene 28 bloques que no pueden dividirse y cada uno es igual al otro. Su madre le deja por la mañana con los 28 bloque en su habitación. Al caer la tarde, ella cuenta los bloques con mucho cuidado y descubre que: haga lo que haga su hijo siempre hay

28 bloques. Esto continúa durante varios días, hasta que cierto día, cuenta los bloques y sólo hay 27; pero después de una pequeña búsqueda (ha de mirar en todas partes para estar segura que el número de bloques es el mismo) la madre encuentra uno debajo de la alfombra.

Otro día, el número de bloques parece haber cambiado, pues sólo hay 26. Una investigación cuidadosa, pone de manifiesto que la ventana de la habitación estaba abierta y al mirar por ella encuentra que los bloques que faltaban estaban fuera. Otro día, el recuento indica que hay 30 bloques. Esto consterna a la madre hasta que se da cuenta que un "amiguito" de su hijo vino de visita y trajo sus propios bloques, y al parecer, dejó unos pocos en su casa. Una vez que se ha deshecho de los bloques extra, cierra la ventana e impide que entre el "amiguito" de su hijo, todo sigue igual. Hasta que en cierto momento, vuelve a contar y sólo hay 25 bloques. Sin embargo, hay una caja de juguetes en la habitación. La madre intenta abrir la caja, pero su hijo no le deja abrirla. La madre tiene prohibido abrir la caja de juguetes, pero como es curiosa e ingeniosa ella busca una solución para saber si se encuentran en la caja los bloques que faltan: ella sabe que cada bloque pesa 100 gramos, así que pesa la caja en cierto instante en que ve 28 bloques, el peso de la caja en ese momento es de 600 gramos. Cada vez que cuenta los bloques pesa la caja, le resta 600 gramos, lo divide por los 100 gramos que pesa cada bloque y descubre que:

$$N^{\circ}$$
 de bloques vistos +  $\frac{peso\ de\ la\ caja - 600g}{100g} = constante$ 

En otras ocasiones aparecen nuevas desviaciones. Cuando la madre está dando un baño a su hijo, ve que el nivel del agua sucia de la bañera es distinto. Esto es porque el niño está arrojando bloques al agua, pero su madre no puede verlos porque el agua está muy sucia, pero puede descubrir cuántos bloques hay por un sencillo cálculo. Puesto que la altura original del agua era 15 cm y cada bloque eleva el agua 0,5 cm:

$$N^{\circ}$$
 de bloques vistos +  $\frac{peso\ de\ la\ caja-600g}{100g}$  +  $\frac{altura\ del\ agua-15\ cm}{0.5\ cm}$  =  $constante$ 

A medida que aumenta la complejidad de su mundo, la madre busca la manera de calcular cuántos bloques hay en los lugares donde ella no puede mirar, encontrando una magnitud que tiene siempre el mismo valor.

Con este ejemplo queremos dar a entender que, cuando estamos calculando la energía, a veces parte de ella sale o entra al sistema. Para verificar su conservación debemos tener cuidado en no introducir ni quitar nada.

#### Trabajo:

El trabajo (W) da cuenta de la energía que se transfiere entre un sistema y el medio que lo rodea como consecuencia de las fuerzas que actúan sobre él. Finalmente, cuando se aplica una fuerza  $(\vec{F})$  que actúa durante una distancia  $(\vec{x})$ . Dicho trabajo mecánico es el producto escalar:  $W = \vec{F} \cdot \vec{x}$  si la fuerza es constante, o  $W = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} \cdot d\vec{x}$  si la fuerza varía durante el recorrido entre la posición  $x_1$  y  $x_2$ .

Supongamos un sistema formado por un líquido encerrado en un recinto de paredes rígidas y aisladas térmicamente (adiabáticamente) de sus alrededores. Podemos imaginar muchos procesos diferentes para que este sistema evolucione desde un estado de equilibrio inicial a otro final, también de equilibrio. Por ejemplo, podemos modificar su temperatura pasando desde una temperatura inicial  $T_1$  hasta otra final  $T_2$  haciendo que al caer un peso arrastre unas paletas que giran agitando el líquido (Figura 6). También se puede alcanzar el mismo estado haciendo pasar una corriente eléctrica por una resistencia introducida en el líquido, o frotando un par de discos uno contra el otro, de modo que las temperaturas inicial  $T_1$  y final,  $T_2$ , sean las mismas que en el primer caso.

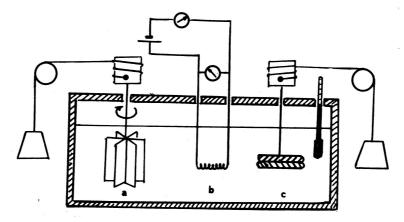
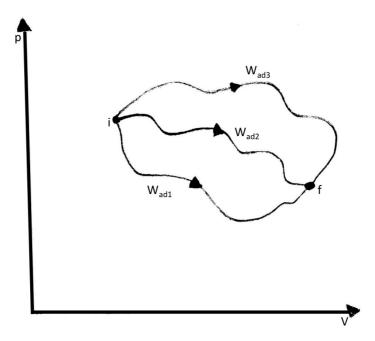


Figura 6. Un sistema experimenta la misma transformación por tres procesos adiabáticos:

a) agitador de paletas, b) resistencia (efecto Joule), c) frotando o fricción de un par de discos.

Tomado de "Curso de Termodinámica", J. Aguilar.

La experiencia nos indica que el trabajo realizado en los tres procesos anteriores (donde el trabajo es adiabático), es el mismo. Por tanto, una manera de enunciar el primer principio de la Termodinámica sería: "Si un sistema pasa de un estado inicial (i) a otro final (f), mediante un proceso adiabático (sin intercambio de calor ni de materia con el entorno) el trabajo (W<sub>adiab</sub>) realizado es el mismo para todos los procesos adiabáticos que unen los dos estados" (Figura 7).



**Figura 7.** Tres procesos adiabáticos en los que W<sub>ad3</sub>=W<sub>ad2</sub>=W<sub>ad1</sub>.

Entonces, escribimos que el trabajo adiabático es  $W_{ad}$ = $f(X_2X_1)$ , siendo f una función del sistema que depende sólo del estado inicial [definido por una serie de variables independientes  $X_1(V_1, P_1, T_1...)$ ] y del estado final [definido por otra serie de variables independientes  $X_2(V_2, P_2, T_2...)$ ].

#### Función de estado y energía interna:

En Física sabemos, que si la variación de una magnitud entre dos estados fijos es <u>independiente</u> del camino seguido por el sistema, se concluye que esa variación sólo depende de los estados inicial y final y dicha variación viene determinada por los valores que toma lo que denominamos **función de estado**.

Si recordamos que, cuando en la Mecánica Clásica se desplazaba un objeto de un punto a otro en un campo gravitatorio, en ausencia de rozamiento, el trabajo realizado sólo dependía de las posiciones inicial y final y no de la trayectoria que recorría el cuerpo, lo que condujo a admitir que existía una función de las coordenadas espaciales cuyo valor final menos su valor inicial era igual al trabajo realizado, dicha función conocida como energía potencial, era la función de estado de dicha situación.

En resumen, siempre que se encuentre que una magnitud depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria que los une, se puede deducir una conclusión importante, como en el caso anterior, que dicha magnitud constituye **una función de estado** característica de dichos estados.

Por tanto, del Primer Principio de la Termodinámica se concluye que existe una función, llamada Energía Interna, cuya variación entre dos estados (final e inicial) representa el trabajo adiabático al pasar el sistema de un estado al otro,  $U_f$ - $U_i$ = $W_i$  $\searrow$ = $\Delta U$ . La energía interna es función de tantas coordenadas termodinámicas como sean necesarias para especificar el estado de un sistema. La función energía interna bien podría llamarse trabajo adiabático, pero por tradición se llama energía interna.

Esta manera de enfocar la introducción del Primer Principio de la Termodinámica se debe a Max Born (en 1921). Resalta la importancia del uso de las funciones de estado y, por ello, enfatiza que en la Termodinámica del Equilibrio lo importante son los estados. Contrariamente a lo que puede verse en muchos libros de esta materia, que insisten, una y otra vez, en los procesos que conectan estos estados de equilibrio, de forma que se centran en magnitudes (calor y trabajo) que no son funciones de estado, por ello, adoptan valores diferentes según el proceso en estudio (insisten en lo accesorio frente a lo fundamental).

#### Calor:

En general, los procesos reales difícilmente son adiabáticos. Si hacemos que un sistema termodinámico pase de un estado inicial a otro final por una vía que es adiabática y por otro camino que no lo es, el trabajo del proceso no adiabático no coincidirá con la variación de energía interna.

$$W \neq W_{ad} \circ W \neq \Delta U \neq U_f - U_i$$

Por el principio de Conservación de la Energía (o Primer Principio de la Termodinámica), debemos admitir entonces que se ha producido un intercambio de energía entre el sistema y el entorno por otros procesos distintos al del trabajo. Para garantizar que el balance global de energía (que es siempre igual), debemos introducir una nueva forma de intercambio de energía entre el sistema y su entorno (que restaure la igualdad exigida), a la que denominamos **calor**.

$$\Delta U = U_f \cdot U_i = Q + W$$

Por tanto, ni el calor ni el trabajo son energías almacenadas en el sistema, si no que son dos formas de intercambiar energía, son energías en tránsito (Figura 8).

# LA ENERGIA Almacenada | En tránsito Cinética (velocidades) Trabajo (movimiento macroscópico) Potencial (posiciones) Calor (gradiente térmico)

**Figura 8**. <u>La energía en el Universo</u>. Tomado de I. Martínez: "Termodinámica Básica y Aplicada".

El convenio de signos que se ha seguido para el trabajo y el calor absorbidos o cedidosproducidos por el sistema se representa en la Figura 9. El calor es energía en tránsito, de una parte del sistema a otra, o de un sistema a otro, de lo que se deduce que un cuerpo NO tiene calor, sino que intercambia energía en forma de calor. Tanto el trabajo realizado como el flujo de calor son mecanismos que modifican la energía interna de un sistema.



Figura 9. Convenio de signos.

En resumen, el calor es la energía que fluye de un sistema a otro sin que sea obligatorio que haya intercambio de materia ni realización de trabajo. La descripción más simple de esta interacción térmica se ha realizado introduciendo tres modos diferentes de transmisión de calor: por conducción entre partículas vecinas (corto alcance) que al chocar unas con otras, se ceden energía, por radiación (largo alcance), donde la radiación electromagnética (energía pura) que puede propagarse siempre, incluso en el vacío, comunica energía a las partículas materiales y por convección cuando la materia almacenada en el sistema se mueve dentro de él alcanzando cualquier zona del mismo (flujo de masa dentro del sistema).

Es muy importante dejar claro que calor y temperatura **NO** son lo mismo. Como ejemplo de ello podríamos destacar una pequeña cuestión que dice: "Si tenemos un coche negro al sol en verano, y dentro del maletero metemos dos barras una de metal y una de madera ¿cuál estará, al cabo de un rato, a mayor temperatura?" La respuesta es simple, las dos estarán a la misma temperatura; otra cosa es que el hierro conduzca mejor que la madera, de forma que

<u>NUESTRAS</u> sensaciones sean muy diferentes al tocar una y otra, muy caliente y templada, respectivamente.

La formulación del Primer Principio de la Termodinámica debe hacerse pues, destacando tres ideas importantes:

- La conservación de la energía (en su aspecto cuantitativo).
- La existencia de la función de estado: energía interna.
- La definición del calor como una nueva forma de intercambio de energía, esencialmente distinta del trabajo y de la interacción másica.

#### Calorimetría: Capacidades caloríficas y calores latentes.

Finalmente, para conocer cómo se evalúan las transferencias de energía en forma de calor, introduzcamos los llamados coeficientes calorimétricos: capacidades caloríficas y calores latentes.

Si un cuerpo caliente se pone en contacto con otro frío, la experiencia nos dice que el primero se enfría y el segundo se calienta hasta que ambos igualan sus temperaturas. Superada la vieja teoría del calórico, hoy decimos que esto es debido a una transferencia de energía del cuerpo caliente al frío. Esta transferencia de energía se denomina calor, aunque éste no siempre viene dado como consecuencia de una diferencia de temperatura, si no que puede ser consecuencia de una reorganización estructural del sistema a escala microscópica (cambio de fase), como veremos más adelante.

Puesto que el calor es una forma de intercambio de energía, ha de medirse en unidades energéticas, esto es en julios (J) en el Sistema Internacional, aunque la unidad práctica histórica del calor es la caloría (cal). La definición de caloría proviene de los experimentos de Joule (aproximadamente 1850), siendo la energía térmica necesaria para elevar 1°C la temperatura de un gramo de agua, desde 14.5°C a 15.5°C, a la presión normal (atmosférica).

Si consideramos un sistema que se encuentra en un estado de agregación homogéneo (sólido, líquido o gas), al cual transferimos una cierta cantidad de calor, Q, la experiencia nos dice que, en ausencia de cambios de fase (estados de agregación), la temperatura del cuerpo se modifica pasando de  $T_1$  a  $T_2$ . Denominaremos capacidad calorífica del cuerpo al cociente:  $C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$ , que sería así la cantidad de calor que intercambiaría un sistema durante un determinado proceso cuando su temperatura variase 1K.

En general, para definir científicamente los procesos en estudio, se necesita conocer otros parámetros del sistema además de los cambios de temperatura (los procesos requieren otras magnitudes físicas adicionales a ella). En efecto, para un determinado cambio de temperatura ( $\Delta T$ ), la capacidad calorífica puede ser positiva, negativa, cero o "infinita" (Por ejemplo, si  $\Delta T = 0$ , pero Q  $\neq 0$  entonces C  $\rightarrow \infty$ , que es lo que ocurre en los baños termostáticos con los que se trabajan en el laboratorio) según la naturaleza del proceso. La capacidad calorífica tiene un cierto valor para cada proceso concreto, teniendo en cuenta que los procesos que normalmente se consideran son los de presión y volumen constante.

Como se ha dicho anteriormente, NO SIEMPRE un sistema absorbe o cede calor variando su temperatura, es decir, el sistema puede absorber o ceder calor SIN VARIAR SU TEMPERATURA, siempre que el sistema utilice ese intercambio de energía para reestructurarse microscópicamente, redistribuyendo las energías de cohesión que existen entre las moléculas (las fuerzas de interacción que las hacen permanecer juntas en un cristal, por ejemplo).

En este caso, la energía intercambiada en forma de calor no conlleva un cambio de temperatura, lo que demuestra la diferencia entre los conceptos "calor" y "temperatura", que la gente tiende a olvidar, haciéndolos equivalentes (este es uno de los preconceptos científicos que más prejuicios ha causado a lo largo de la historia).

De esta forma, cuando hay una reestructuración del sistema (cuando, por ejemplo, se funde una cierta cantidad de hielo pasando a agua líquida, a la presión atmosférica, saturado de aire, y manteniendo en todo momento la temperatura de  $T=273,15K=0^{\circ}$  C), la cantidad de energía necesaria para ello se escribe como  $Q=L\cdot\Delta m$ , siendo L el llamado calor latente específico (J/kg) y  $\Delta m$  la cantidad de substancia (kg) que ha cambiado de fase (estado de agregación).

Por tanto, cuando un sistema realiza un proceso general, intercambia una cantidad de energía en forma de calor que puede expresarse en función de las variables termodinámicas (p, V, T) que definen el sistema en la forma:

$$Q = C \cdot \Delta T + L \cdot \Delta m$$

Donde C es la capacidad calorífica y L es el calor latente, como hemos dicho. El calor latente es la energía en forma de calor que intercambia el sistema permaneciendo constante la temperatura y se traduce en una reestructuración interna del sistema.

En los sólidos la energía cinética microscópica que poseen los átomos que los forman es mucho menor que la energía potencial, mientras que, en los gases, ocurre al contrario, ocupando los líquidos una posición intermedia (Figura 10).

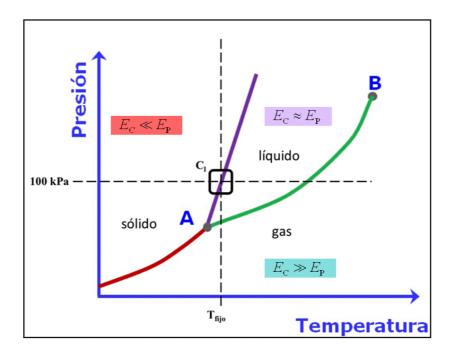


Figura 10. Diagrama de fases. Se señala el punto de paso de sólido a líquido.

La capacidad calorífica no debe ser confundida con la capacidad calorífica específica o calor específico que es el cociente entre la capacidad calorífica y la masa del objeto. El calor específico es una propiedad característica de las sustancias y depende de las mismas variables que la capacidad calorífica.

$$C \neq C_{esp} = \frac{C}{m}$$

### Segundo Principio:

En la vida cotidiana, observamos que ciertos procesos se realizan en un sentido y no en el contrario. Por ejemplo, si colocamos una taza de té caliente sobre una mesa, su evolución natural es la de enfriarse hasta alcanzar la temperatura de la habitación. Lo que no hemos observado nunca es que si nos servimos una taza de té frío, éste llegue a calentarse espontáneamente. En ambos casos se cumple el Primer Principio, pero el que las cosas calientes se enfríen por sí solas en un entorno de menor temperatura es algo natural, mientras que el proceso inverso nadie lo ha observado. Como éste, existen otros muchos ejemplos: un gas a alta presión se expande bruscamente cuando abrimos la llave disminuyendo su presión, sin embargo, nunca hemos observado que el gas de una habitación se introduzca espontáneamente en el interior de una botella, aumentando así su presión. Ambos procesos cumplen el Primer Principio, el primero se observa fácilmente en la naturaleza pero el segundo parece prohibido. Otro ejemplo podría ser el humo o polvo de una habitación que

tienden a distribuirse homogéneamente por todo el recinto, y, desgraciadamente, no se concentran de manera espontánea en una zona de la habitación que facilitara su limpieza.

Todas estas consideraciones parecen indicar que sólo el Primer Principio no es suficiente y que es necesario otro que englobe o dé cuenta de la evolución de los sistemas.

En otras palabras, en la naturaleza, se observa una degradación de la energía en forma de calor, que no se puede recuperar.

### Procesos reversibles e irreversibles:

Un proceso reversible es aquel que tiene lugar de tal modo que, al finalizar el mismo, tanto el sistema como el entorno inmediato pueden recuperar sus estados iniciales sin ocasionar cambios en el resto del Universo, es decir sin variaciones netas de las propiedades del sistema o del exterior. En este tipo de procesos, el sistema pasa por una serie de estados de equilibrio y puede recorrer el proceso en ambos sentidos sin provocar un cambio global en los alrededores, de aquí deducimos que los procesos reversibles son cuasiestáticos pero no al revés. Si no se cumplen estos requisitos, decimos que el proceso es irreversible.

### Entropía:

Si partimos de la expresión matemática del teorema de Clausius:  $\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0.*$ 

Supongamos que un sistema evoluciona reversiblemente según el ciclo de la Figura 11, según el teorema de Clausius:  $\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$ .

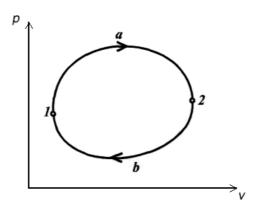


Figura 11. Definición de entropía. Proceso cíclico.

\*Se escribe  $\delta Q$  para indicar que no es una función de estado, el calor sí depende del camino recorrido, y, por tanto, no puede escribirse como una diferencial exacta: dQ.

Donde el subíndice R quiere dar cuenta de la reversibilidad del proceso. Esa ecuación se puede descomponer en dos sumandos, una para el recorrido **1a2** y la otra para el recorrido **2b1**:

$$\int_{1(a)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{2(b)}^{1} \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

y como el proceso b es reversible:

$$\int_{1(a)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{2(b)}^{1} \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \to \int_{1(a)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} - \int_{1(b)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \to \int_{1(a)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{1(b)}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Esto significa que la expresión  $\int \frac{\delta Q_R}{T}$  sólo depende de los estados inicial y final del proceso, es decir, depende de las variables que definen el estado y no del camino recorrido. Esto es, existe una **función de estado** del sistema, llamada **entropía** cuya variación en un proceso reversible de estado inicial 1 y final 2 viene dada por la integral  $\int \frac{\delta Q_R}{T}$ . La representamos con la letra S de modo que:

$$\int_{1}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S$$

y sus unidades en el Sistema Internacional son J/K

Por tanto, el teorema de Clausius en un ciclo reversible significa que el incremento neto de entropía es cero. Al igual que la energía interna de un sistema, sólo se define el cambio o la variación de entropía, no una entropía absoluta.

La entropía es una propiedad de la materia, y por tanto, su magnitud depende de la naturaleza del cuerpo considerado y del estado en el que se encuentra, siendo independiente del movimiento respecto a otros cuerpos, es decir, la entropía de un disco que rota es igual a la del mismo disco en reposo bajo condiciones iguales de presión y temperatura. Si el disco se detiene por la acción de un freno la energía cinética se degrada en forma de calor y la entropía del sistema crece. Sin embargo, si el proceso se realiza reversiblemente por medio de una transición sin rozamiento (lo que implicaría la puesta en marcha de otro disco) no existiría degradación de energía, y por tanto, la entropía permanecería constante.

## Cambios de entropía en procesos reversibles:

Las transformaciones o procesos reversibles que vamos a considerar son los siguientes:

A) Procesos adiabáticos,  $\delta Q=0$ .

$$(S_2 - S_1)_{ad} = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

La entropía permanece constante y, por ello, los procesos adiabáticos reversibles se denominan isoentrópicos. La entropía en estos casos es una magnitud invariante.

B) Transformaciones isotermas (T=cte):

$$(S_2 - S_1)_T = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_R = \frac{Q_R}{T}$$

Si el sistema absorbe calor Q>0 y S<sub>2</sub>>S<sub>1</sub>, el sistema aumenta su entropía.

Si el sistema cede calor, Q<0 y S<sub>2</sub><S<sub>1</sub>, el sistema disminuye su entropía.

Un ejemplo es el de cambio de fase a temperatura y presión constantes (V=cte y P=cte, isotermo-isobárico, respectivamente):

$$(S_2 - S_1)_T = \frac{L \cdot m}{T}$$

Siendo  $L = \frac{Q}{m}$  el calor latente del cambio de fase.

C) Transformaciones a volumen constante con modificación de la temperatura:

$$(S_2 - S_1)_T = \int_{T_2}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

Si  $C_v$  es independiente de la temperatura en el intervalo que se tiene en cuenta, entonces:

$$(S_2 - S_1)_V = C_V ln \frac{T_2}{T_1}$$

En cambio, si Cv depende de la temperatura en la forma que sea, habría que estudiar su dependencia con la temperatura para poder resolver la integral:

$$(S_2 - S_1)_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) \frac{dT}{T}$$

D) Transformaciones a presión constante con modificación de la temperatura:

$$(S_2 - S_1)_P = \int_{T_2}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$$

Si C<sub>P</sub> es independiente de la temperatura en el intervalo considerado entonces:

$$(S_2 - S_1)_P = C_P ln \frac{T_2}{T_1}$$

En las proximidades del cero absoluto,  $C_P=\alpha T^3$  (por la ley cubo de Debye) y, por tanto,

$$(S_2 - S_1)_P = \int_{T_2}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \int_{T_2}^{T_2} \alpha T^2 dT = \alpha \frac{T_2^3 - T_1^3}{3}$$

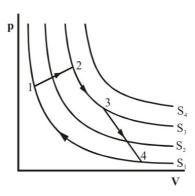
Para otras formas de C<sub>P</sub>, habría que estudiar su dependencia con la temperatura y calcular la integral.

$$(S_2 - S_1)_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) \frac{dT}{T}$$

Por tanto, algunas conclusiones referidas a la entropía en procesos reversibles son:

- La variación de entropía experimentada por un sistema entre dos estados cualesquiera puede tener cualquier signo.
- ii) Si el sistema evoluciona cíclicamente, como el de la Figura 12, la variación de entropía será nula.

$$\Delta S_{ciclo} = \oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$



**Figura 12**. Evolución cíclica de la entropía en un diagrama P-V. Tomado de apuntes de C. Casanova.

iii) En sistemas aislados, donde sucedan procesos reversibles e infinitesimales se cumple en todo momento que  $\delta Q_R$ =0 con lo que  $\Delta S$ =0, es decir, la entropía permanece constante en los sistemas que evolucionan reversiblemente.

# La entropía del universo en los procesos reversibles:

Un caso curioso es el Universo considerado como sistema termodinámico. En muchas ocasiones, es interesante considerar la entropía del sistema y la variación correspondiente de la entropía del medio exterior, pues en general cuando un sistema evoluciona lo hace de modo que también afecta a sus **alrededores**. La suma algebraica de ambas constituye la variación de entropía del Universo. Cuando en su interior un sistema realiza un proceso reversible, la variación de entropía del mismo ( $\Delta S_{Univ}$ ) será la suma de la variación de la entropía del sistema más la variación que sucede en el exterior o entorno ( $\Delta S_{Alr}$ ). Si el Universo se puede

considerar como finito y aislado (ya que nada más interacciona con él), la variación de entropía del Universo será nula:

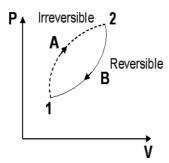
$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{alrededores} + \Delta S_{Sistema} = 0$$

Podríamos hablar de una "ley de conservación de la entropía de procesos reversibles".

# Entropía e irreversibilidad:

La formulación del Primer Principio era única para procesos reversibles como irreversibles, sin embargo, por su naturaleza el segundo Principio presenta una disimetría que manifiesta una formulación o descripción distinta para procesos reversibles e irreversibles.

Consideremos un proceso reversible B y otro irreversible A que conectan los mismos estados inicial y final de un sistema (Figura 13).



**Figura 13**. <u>Proceso reversible R o B. Proceso irreversible I o A</u>. Tomado de apuntes de C. Casanova

Si describimos el ciclo 1A2+2B1, que en conjunto es irreversible por ser uno de los tramos irreversibles, la desigualdad de Clausius nos permite escribir:

$$\int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} + \int_{2}^{1} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R(B)} < 0$$

pero la segunda integral, por ser a través de un camino reversible, vale S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub>, por tanto resulta:

$$\int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} + \int_{2}^{1} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R(B)} = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} + S_{1} - S_{2} \rightarrow \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} < S_{2} - S_{1}$$

y si se trata de una transformación elemental:

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} < dS$$

expresión que nos dice que en el transcurso de un proceso irreversible la variación de entropía es superior al cociente  $\frac{\delta Q}{r}$  o lo que es lo mismo  $\delta Q_{irrev} < \delta Q_{rev}$ .

Por tanto, en el caso de procesos irreversibles, podemos concluir que:

- i) La variación de entropía ( $\Delta S$ ) experimentada por un sistema entre dos estados cualesquiera puede tener cualquier signo. Esta consecuencia, que es idéntica al caso de los procesos reversibles, surge de la naturaleza de ser función de estado de la entropía.
- ii) Dado que la entropía es una función de estado, si el sistema evoluciona cíclicamente la variación de entropía será nula de forma que:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} < \Delta S_{ciclo} = 0$$

Que se conoce como desigualdad de Clausius y que hemos mencionado anteriormente.

iii) En sistemas aislados, los procesos irreversibles cumplen en todo momento que  $\delta Q_{irrev}$  =0, con lo que de acuerdo con la ecuación  $\int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{I(A)} < S_{2} - S_{1}$  se cumple que  $S_{2} > S_{1}$ , es decir, la entropía crece en sistemas aislados que evolucionan irreversiblemente.

# La entropía del universo en los procesos irreversibles:

La aplicación de este resultado al caso del Universo, supuesto finito y aislado, nos indica que cuando en su interior se producen procesos irreversibles, su entropía crece

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{alrededores} + \Delta S_{Sistema} > 0$$

Lo cual significa que cuando un **sistema** realiza un proceso irreversible experimenta una variación de entropía (positiva, negativa o nula, no lo olvidemos), el exterior o entorno al mismo sufre a su vez una variación de entropía de forma que la entropía del Universo se incrementa. Podríamos hablar de una "ley de crecimiento de la entropía en procesos irreversibles".

Si agrupamos las conclusiones obtenidas sobre la entropía del universo para ambos tipos de procesos (reversibles e irreversibles) podemos establecer la formulación del 2º Principio:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{alrededores} + \Delta S_{Sistema} \ge 0$$

La cual contrasta con la formulación del Primer Principio en términos de la variación de la energía total del Universo:

$$\Delta E_{IIniv} = 0$$

Un ejemplo curioso, aparte de los incluidos en la Tabla 1, sobre la entropía en la vida cotidiana, es el siguiente:

Determinar el incremento de entropía que experimenta 1 kg de agua cuando se calienta a presión constante desde  $T_1$ =27 °C hasta  $T_2$  = 100 °C de las siguientes formas:

- (a) Con una mechero Bunsen cuya llama genera una temperatura de  $T_3 = 700 \, ^{\circ}C$
- (b) Con una resistencia eléctrica cuya potencia se ajusta para que temperatura sea  $T_3 = 100$  °C

Despreciar la dilatación del agua y suponer que la capacidad calorífica del agua líquida vale  $c_p = 1$  cal/g K.

El balance de energía en los dos casos es el mismo, lo que demuestra que, en contra de lo que se cree comúnmente, la diferencia entre ambos casos no reside en la energía; <u>la diferencia entre ellos</u>, que marca de manera crucial la <u>eficacia</u> de los procesos involucrados, está en el balance de entropía. Veámoslo:

### Balance de energía:

- La energía ( $Q_{absorbida} > 0$ ) intercambiado en el proceso isobárico de calentamiento del agua es:

$$Q_{absorbe-agua} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p \cdot dT = m_{agua} \cdot c_p \cdot \Delta T = 1000 \cdot 1 \cdot (100 - 27) \text{ cal}$$
  
= 7,3. 10<sup>4</sup> cal = 305,870kJ

- La energía ( $Q_{cedida} < 0$ ) en forma de calor que deben ceder el mechero o la resistencia para hacerlo será:

$$Q_{cedido} = -7.3.10^4 \text{ cal} = -305.432 \text{ kJ}$$

Cumpliéndose (la energía ni se crea ni se destruye, 1<sup>er</sup> Principio de la Termodinámica):

$$Q_{absorbe-agua} + Q_{cedida} = 0$$

O, equivalentemente:

$$Q_{cedida} = -Q_{absorbe-agua} \label{eq:Qcedida}$$

#### Balance de entropía:

Siempre se cumple que:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$

Por otro lado, <u>la variación de entropía del sistema es igual en ambos casos</u>, pues la magnitud entropía es una **función de estado**:

$$dS_{sistema} = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{sist} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m \cdot c_p \cdot dT}{T} = m \cdot c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$= 1000 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{373,15}{300,15}\right) = 217,70 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 912,16 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

De forma que la diferencia reside en la  $\Delta S_{alrededores}$ , cuya variación es diferente en ambos casos. Tenemos que:

(a) 
$$\Delta S_{alrededores} = \frac{Q_{cedido}}{T} = \frac{-7,3\cdot10^4\text{ cal}}{973,15\text{ K}} =$$

$$-75,01\frac{\text{cal}}{\text{K}} = -314,29\frac{\text{J}}{\text{K}}$$
Originando que: 
$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} =$$

$$142,69\frac{\text{cal}}{\text{K}} = \frac{\text{J}}{\text{K}} = 597,87\frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$
(b) 
$$\Delta S_{alrededores} = \frac{Q_{cedido}}{T} = \frac{-7,3\cdot10^4\text{ cal}}{373,15\text{ K}} =$$

$$-195,63\frac{\text{cal}}{\text{K}} = -819,70\text{ J/K}$$
Ocasionando, ahora, que: 
$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} =$$

$$22,07\frac{\text{cal}}{\text{K}} = \frac{\text{J}}{\text{K}} = 92,46\frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$

Finalmente, si el proceso de calentamiento con la resistencia se hubiese producido de modo <u>cuasiestático</u> (para lo cual se debería variar la potencia de la resistencia de forma que la temperatura a la que se encuentra fuese ligeramente mayor que la del agua que debe calentar), tendríamos que:

$$\begin{split} \Delta S_{Universo} &= \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0 \text{ J/K} \\ \Delta S_{alrededores} &= -\Delta S_{sistema} = -217,70 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = -910,85 \text{ J/K} \end{split}$$

Cosa imposible de realizar en el caso del mechero, pues la temperatura que genera la combustión del gas natural (metano) no se puede regular.

**Tabla 1.** Ejemplos cotidianos de alta y baja entropía. Tomado de "Curso de Termodinámica", José Aguilar Peris.

Baja entropía	Alta entropía	
Paz	Guerra	
Información	Ignorancia	
Evolución	Destrucción	
Sistemática	Intuición	
Ley moral	Libertinaje	
Trabajo	Vagancia	

Cultura	Analfabetismo		
Progreso	Subdesarrollo		
Urbanización	Chabolismo		
Vida	Muerte		

# La entropía y la naturaleza:

Cuando analizamos la necesidad de introducir un segundo principio observamos que los procesos se realizaban en una determinada dirección quedando prohibidas otras. De acuerdo con los resultados anteriores, podemos justificar ese comportamiento señalando que los procesos naturales siguen siempre el sentido que implica un incremento positivo o nulo de la entropía del Universo, quedando excluida la evolución que conlleva una disminución de la misma.

Como todos los procesos espontáneos que tienen lugar en la naturaleza transcurren a velocidad finita son, en general, procesos irreversibles; en consecuencia, para este tipo de procesos, la entropía del Universo aumenta y aumentará tanto más cuanto más espontáneo y cuanto más irreversible sea el proceso. Por ello, podemos afirmar que la entropía es una medida de la espontaneidad de los procesos naturales, es decir, los cambios espontáneos que tienen lugar en un sistema aislado ocurren siempre en el sentido en que su entropía aumenta.

Como hemos dicho, del estudio de la evolución de cualquier sistema es que existe una tendencia natural a que la entropía aumente en el Universo y la energía se degrade. Según Clausius, llegará un momento en el futuro en que la energía utilizable se agotará y la entropía del universo llegará a un máximo. Alcanzado este valor máximo, lo que supone un equilibrio de todas las temperaturas y presiones del universo, cesarán todas las transformaciones (a excepción de pequeñas fluctuaciones sin importancia) y sobrevendrá la llamada muerte térmica, aunque esta afirmación ha suscitado distintas controversias, como la suposición o planteamiento de si el Universo está aislado o no.

Existen en la naturaleza procesos que no tienen trayectoria reversible posible. Así ocurre con la mayor parte de los procesos biológicos que deben considerarse intrínsecamente irreversibles. Dentro de la estructura termodinámica clásica fenomenológica no hay forma de calcular en estos procesos el cambio de entropía, aunque se han hecho algunos intentos dentro de la Termodinámica de los procesos irreversibles, así como dentro de la Termodinámica Estadística.

Como hemos visto, es verdad que las enseñanzas de la Termodinámica se pueden utilizar de un modo empírico sin preocuparse de la realidad atómico-molecular de la materia, pero, para su mejor comprensión, no cabe duda que es necesario tener presente ese mundo oculto a nuestros sentidos.

También hemos dicho anteriormente que la materia está constituida por partículas de tamaños del orden de 10<sup>-10</sup>m para las sustancias condensadas y del orden 10<sup>-9</sup>m para las sustancias gaseosas. Estas individualidades están realizando movimientos de traslación, rotación y vibración y son a su vez conjuntos de subpartículas del orden 10<sup>-15</sup> m. Las partículas atómico-moleculares necesitan de reacciones químicas para que varíe su estructura interna y de reacciones nucleares para que varíe su estructura subatómica.

Los fenómenos naturales son demasiado complejos para nuestra completa comprensión, intervienen a la vez efectos térmicos, mecánicos, eléctricos, químicos, etc., por lo que nos vemos forzados a realizar su estudio analizando los diferentes aspectos por separado, y aun así hay que introducir grandes simplificaciones. Pese a todo, se consigue construir modelos de gran interés.

# 4) Un poco más allá de la Termodinámica clásica.

La función entropía ha sido un enigma para los estudiantes desde su introducción. Aunque en principio fue introducida para proporcionar una función de estado relacionada con el flujo de calor (Q), pronto se descubrió que proporcionaba un enunciado más general y sucinto de la condición de equilibrio de cualquier sistema. Con la introducción de la teoría cinética, la entropía ofrecía la noción más general de irreversibilidad. Finalmente, las nociones modernas de la teoría de la información la relacionan con la entropía.

Cuando consideramos los sistemas a nivel atómico o molecular, a menudo los procesos son tan complicados o se desconocen hasta tal punto las condiciones límite o leyes que rigen los procesos que solo se pueden hacer predicciones de los resultados de una forma estadística.

Consideremos un sistema gaseoso en cierto estado termodinámico. Su energía interna (U) será igual en cada momento a la suma de las energías de cada molécula. Si además, el sistema está aislado, esta energía será constante (U=constante), pero debido a colisiones intermoleculares se producirán cambios continuos en la energía de cada molécula. Si pudiéramos fotografiar con detalle el conjunto de moléculas en instantes de tiempo sucesivos, cada fotografía representaría un *microestado diferente*, y de cada uno habría que describir las

coordenadas de cada molécula. Esto significa que a cada estado termodinámico (macroestado: el estado observado por el experimentador y caracterizado por variables macroscópicas fijas para ese macroestado) le corresponde un gran número de diferentes microestados (Figura 14).

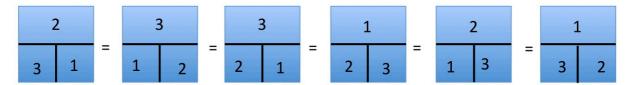


Figura 14. Las variables macroscópicas (U, V, T) para cada microestado son las mismas.

Los números indican la partícula<sub>i</sub> (idénticas) correspondiente.

El número de microestados que corresponden a un estado termodinámico particular (macroestado) se denomina probabilidad termodinámica ( $\Omega$ ) del sistema. El estado (macroestado) más probable será aquel al cual corresponda un número máximo de microestados.

En general, los procesos espontáneos representan cambios de un estado a otro de mayor probabilidad, y como todos estos procesos llevan asociado un incremento de entropía, parece lógica una correlación entre la entropía de un sistema y la probabilidad termodinámica. Dicha correlación la estableció L. Boltzmann en 1877:  $\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \cdot \ln{(\Omega)}$ , y refleja cómo evolucionan los sistemas de manera espontánea, de los estados menos probables a los más probables. La asignación y utilización de probabilidades sirve de medida del conocimiento que el observador tiene del comportamiento del sistema; en términos de probabilidades la entropía o incertidumbre que tenemos sobre el estado de un sistema viene dada por:  $S = -k_B \cdot \sum_i p_i \ln{p_i}$ , que se conoce como entropía de Gibbs y equivale a la correlación que estableció Boltzmann, pero esta es más general y más abajo nos permitirá realizar algunos cálculos sencillos.

Necesitamos de la probabilidad y de la estadística para poder manejar todas las partículas que forman parte de un sistema y que no puede explicarse mediante la mecánica clásica.

Veamos algunos ejemplos para diferenciar microestado y macroestado:

1) Tomemos 5 monedas iguales que numeramos del 1 al 5 y lancémoslas al aire anotando el número de caras y cruces que salen, especificando a qué moneda corresponden. Cualquier combinación específica de caras (C) y cruces (X) es igualmente probable, es decir, los resultados que obtengamos al lanzar las 5 monedas, son microestados y todos tienen la misma probabilidad siempre que especifiquemos cuál es la moneda que aparece con la cara o la cruz hacia arriba, esto

es, el microestado específico C-C-E-E tiene la misma probabilidad que el C-C-C-C-C y que el C-E-C-E-C. En cambio, es más probable el macroestado o tirada compuesta por 3 caras y 2 cruces que el de 5 caras, porque en el primero existen diez posibilidades de que aparezca esa combinación (10 microestados) y en el segundo sólo una (Tabla 2).

Tabla 2. Lanzamiento de 5 monedas.

1 posibilidad de obtener 5 caras	$\Omega = 1$
5 posibilidades de obtener 4 caras y 1 cruz	Ω=5
10 posibilidades de obtener 3 caras y 2 cruces	Ω=10
10 posibilidades de obtener 2 caras y 3 cruces	Ω=10
5 posibilidades de obtener 1 cara y 4 cruces	Ω=5
1 posibilidad de obtener 5 cruces	Ω=1

2) Supongamos que tenemos dos dados, las posibles combinaciones y las posibles sumas están en la Tabla 3.

**Tabla 3**. Suma y combinaciones posibles al lanzar dos dados.

Suma	Combinaciones					
2	1, 1					
3	1, 2	2, 1				
4	1, 3	2, 2	3, 1			
5	1, 4	2, 3	3, 2	4, 1		
6	1, 5	2, 4	3, 3	4, 2	5, 1	
7	1, 6	2, 5	3, 4	4, 3	5, 2	6, 1
8	2, 6	3, 5	4, 4	5, 3	6, 2	
9	3, 6	4, 5	5, 4	6, 3		
10	4, 6	5, 5	6, 4			
11	5, 6	6, 5				
12	6, 6					

Podemos observar que hay 36 posibles resultados y que la suma más probable es 7. Aquí el macroestado es la suma igual a siete y tiene 6 microestados posibles (6 maneras de sumar 7), mientras que el macroestado suma igual a dos solo tiene 1 microestado, por tanto el macroestado suma igual a siete es más probable que el

macroestado suma igual a dos. Ahora bien, si pudiésemos lanzar los dados y saber que han sumado 7 pero sin saber con qué combinación, el conocimiento o información que tenemos es menor que si han sumado dos (solo es posible la combinación 1, 1), por tanto nuestro nivel de información o conocimiento es pequeño o lo que es lo mismo nuestra ignorancia mayor, y como la ignorancia se relaciona directamente con la entropía, la entropía del macroestado suma igual a 7 es mayor que la entropía del estado suma igual a 2.

3) El último ejemplo, ¿Por qué un gas que se expande de un volumen V a un volumen 2V no se comprime espontáneamente (Figura 15)?

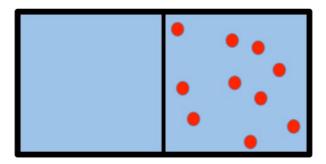


Figura 15. Gas en volumen V que se expande a volumen 2V.

La razón es que esta compresión resulta muy improbable. Para comprobarlo supongamos que tenemos un gas compuesto por 10 moléculas y que, inicialmente el gas ocupa todo el volumen. La probabilidad de que una se encontrara en la mitad izquierda es  $\frac{1}{2}$  (Figura 16).

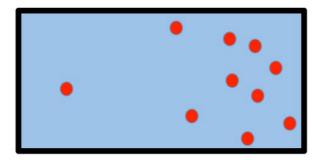


Figura 16. Una de las 10 moléculas del gas en la parte izquierda.

La probabilidad de que dos moléculas se encuentren en la mitad izquierda es  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$  (es la misma probabilidad de que lances una moneda dos veces y salgan las dos veces cara), la probabilidad de que tres moléculas se encuentren en la

mitad izquierda es  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$ , y así sucesivamente. Por tanto, la probabilidad de que las 10 moléculas se encuentren en la mitad izquierda es  $\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}$ . Es decir, existe una posibilidad de entre 1024 de que todas las moléculas se encuentren en la mitad izquierda. Aunque la probabilidad es muy pequeña, no sería sorprendente que esto sucediera alguna vez. Parece por tanto, que lo que venimos diciendo respecto de los procesos irreversibles es mentira, pero resulta que la propia Termodinámica sólo es aplicable a sistemas con un número de moléculas grande (1 mol = $10^{23}$  moléculas), la probabilidad de que  $10^{23}$  moléculas  $(p=\left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}})$  se dispusieran todas a la vez en la mitad izquierda de un recipiente es tan pequeña, que lo improbable roza lo imposible.

Hasta ahora hemos tratado una de las tres "cosas" que se intercambian en la naturaleza y que mencionamos al principio: la energía, ahora trataremos **la información**.

La noción de información es un poco difícil de definir. La medida de información es **independiente** de la verdad del mensaje o **del significado del mensaje** y solamente está relacionada con los aspectos formales de transmisión y recepción de un conjunto de símbolos. La información no es una magnitud física en el sentido en el que lo son la masa, la carga o la presión. La información trata de la utilidad que tiene un conjunto de símbolos para un observador.

En párrafos anteriores hemos hablado de probabilidades, y hemos asignado en distintos casos probabilidades iguales para distintos sucesos, pues bien la información es el conocimiento o lo que nosotros sabemos que causa un cambio a la hora de estimar probabilidades.

El contenido de información de un símbolo/mensaje/elemento viene dado por:

$$I=-ln\ p_s \tag{2}$$

con  $p_s$ , la probabilidad de que un símbolo/mensaje/elemento fuera emitido. Si  $p_s$  tiende a 1 entonces I tiende a cero, es decir, si sabemos qué mensaje se ha emitido no obtendríamos más información al recibir el símbolo/mensaje/elemento. Si hay  $\Omega$  posibles mensajes o elementos, todos igualmente probables, entonces  $p_s = \frac{1}{\Omega} y$  entonces:

$$I = -\ln\frac{1}{\Omega} = \ln\Omega \tag{3}$$

Esta ecuación da cuenta de que cuantos más mensajes distintos se puedan emitir, tanto mayor será la información que se obtiene al recibir cada uno de ellos.

Pongamos dos casos concretos:

Si partimos de la ecuación (2) y nuestros símbolos son las 26 letras del alfabeto inglés, la letra 26 tiene una probabilidad muy baja comparada con el resto (Tabla 4).

**Tabla 4**. Distribución de probabilidad y medida de información de las letras del alfabeto inglés. Tomado de "Entropía para biólogos", Harold J. Morowitz

Letra	$p_i$	$-\ln_2 p_i$	Letra	$p_i$	$-\ln_2 p_i$
а	0,0805	3,6716	n	0,0719	3,8364
b	0,0162	6,0080	o	0,0794	3,6917
c	0,0320	5,0161	р	0,0229	5,5037
ď	0,0365	4,8279	q	0,0020	9,0565
e	0,1231	3,0525	r	0,0603	4,0927
f	0,0228	5,5101	S	0,0659	3,9635
g	0,0161	6,0171	t	0,0959	3,4166
h	0,0514	4,3256	u	0,0310	5,0625
i	0,0718	3,8384	v	0,0093	6,8170
j	0,0010	10,0665	w	0,0203	5,6792
k	0,0052	7,6365	x	0,0020	9,0565
ì	0,0403	4,6799	y	0,0188	5,8248
m	0,0225	5,5295	z	0,0009	10,2202

La conclusión que se obtiene es que esa letra poco frecuente o poco probable lleva mucha más información que una letra más corriente. Esta conclusión es conocida por los aficionados a los crucigramas que saben que una letra rara limita la elección de palabras más que una letra más corriente.

Si partimos de la ecuación (3) y en vez de letras tenemos palabras, entonces suponiendo probabilidades iguales para todas las palabras,  $\Omega$  representa el vocabulario total del emisor. Entonces, alguien con un vocabulario amplio puede enviar más información por palabra que alguien con un vocabulario pequeño.

De la ecuación (3) podemos decir que cuando  $\Omega$  crece, la entropía también lo hace. Ahora bien, que  $\Omega$  aumente significa que aumenta el número de microestados que corresponden a un determinado macroestado, lo cual significa que el sistema evoluciona hacia la distribución de "caos" molecular; es decir, a medida que aumenta el número de microestados en los que se puede encontrar el sistema, aumentan las posibilidades en las que éste se puede encontrar.

La entropía está relacionada con la información que se obtendría al saber en qué microestado se encuentra el sistema. La entropía, por tanto, mide el desconocimiento sobre el microestado del sistema, una vez conocidos los parámetros del estado de equilibrio. Un

sistema de alta entropía es por tanto, un sistema en el cual el conocimiento de su estado macroscópico dice muy poco sobre en cuál de los posibles microestados se encuentra.

Como se puede apreciar no se ha relacionado la entropía con el desorden. Esta relación que se puede encontrar en diversos libros de texto, de divulgación, técnicos.. es incorrecta y lleva a confusión. Esto es porque definir la entropía como desorden, es atribuirle subjetividad a una magnitud, que en Física, por definición ha de ser objetiva. La Física trata de explicar la naturaleza empleando leyes universales, donde la palabra universal incluye el hecho de que han de ser objetivas. Por tanto, atribuir a un sistema la característica de desorden hace que deje de ser algo universal, ya que el significado de desorden depende de cada persona: no es lo mismo hablar de desorden de la habitación de un adolescente con el propio adolescente o con sus padres. Haciendo referencia a esto, Harvey S. Leff, en su artículo "Entropy, Its Language and Interpretation" pregunta si el gas está más ordenado en una botella o el mismo gas en dos botellas. Peter A. Corning y Stephen Jay Kline mencionan en su artículo "Systems Research and Behavioral Science" cómo definió Clausius el desorden: "Clausius definió el orden y el desorden en términos fenomenológicos. En un estado ordenado la energía se encuentra de manera que tiene potencial para realizar trabajo útil. El concepto de entropía, fue propuesto como medida del grado de disipación energética, y por tanto, con la incapacidad de hacer trabajo útil". O por ejemplo, el gran físico Feynman define desorden como el número de maneras en las que se pueden colocar las moléculas dentro de un sistema de forma que desde fuera siga pareciendo o midiéndose lo mismo, y que el logaritmo de ese número de maneras es la entropía. Añade también que "el Universo siempre va del orden al desorden, por lo tanto la entropía crece. Por orden no entendemos que nos guste la disposición, si no que orden es el número de maneras distintas en que podemos disponer las moléculas y desde fuera tienen el mismo aspecto, y en el caso del orden están bastante restringidas".

### **Ejemplos:**

Como ya hemos mencionado en apartados anteriores, en termodinámica clásica definíamos la entropía para procesos reversibles a partir del calor y la temperatura mediante la expresión:

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T}$$

Cuando prestamos atención al mundo microscópico, existen dos formas de introducir la entropía. Para L. Boltzmann y M. Planck está relacionada con el número de microestados accesibles según la fórmula que vimos antes:

$$S = k_B \cdot \ln(W)$$

Nosotros usaremos la *entropía de Gibbs* (J.W. Gibbs, 1902), también utilizada por J. Von Neumann (1932) en sus "Fundamentos matemáticos de la mecánica cuántica", y por C.E. Shannon (1949), al desarrollar "The Mathematical Theory of Communication" (razón por la cual también se la conoce como *entropía de la información*). Vamos a postular una ecuación de partida mucho más general que la obtenida por Boltzmann, que nos permitirá caracterizar las probabilidades asociadas a microestados, y que ya mencionamos más arriba. Esta nueva definición es mucho más adecuada a la hora de discutir la conexión entre las propiedades físicas macroscópicas y las microscópicas de las que son consecuencia, y se escribe en términos de las distribuciones de probabilidad asociadas al conjunto de posibles microestados en los que puede presentarse el sistema.

Con toda generalidad podemos definir una cantidad S, a la que llamamos entropía de Gibbs o entropía de información, de la siguiente manera:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln p_i = k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln \frac{1}{p_i}$$

Para obtener un mayor conocimiento y familiaridad con esta magnitud, vamos a estudiar algunos ejemplos en los que se aplica:

#### **Ejemplo 1**. Una moneda:

Cuando lanzamos al aire una moneda no trucada, la probabilidad  $p_1$  de obtener cara (suceso 1) es 0.5; y la de obtener cruz (suceso 2) es  $p_2$ =0.5. La entropía de información para este sistema será:

$$S_1 = -k \left( p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2 \right) = -k \left[ 0.5 \ln \left( 0.5 \right) + 0.5 \ln \left( 0.5 \right) \right] = k \ln 2 = 0.69315k$$

**Ejemplo 2.** Considere un terreno cuadrado de lado 4L, dividido en las cuatro partes diferentes indicadas en la Figura 16. Una lluvia de meteoritos cae uniformemente sobre él, de manera que aceptamos que el impacto que se puede producir en todos los puntos del terreno es equiprobable. Calcule la probabilidad y la entropía en cada una de las distintas divisiones del terreno (a), (b), (c) y (d).

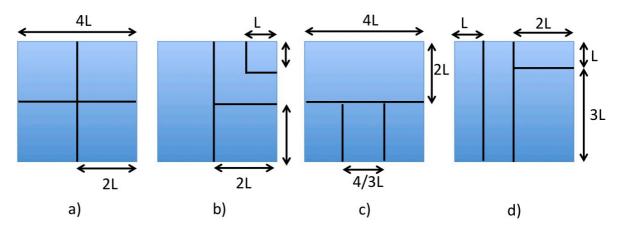


Figura 16. Figuras del segundo ejemplo. Las letras corresponden a cada caso.

#### 1) División a):

La probabilidad de que un meteorito caiga en una región será proporcional a la superficie de la misma y tendrá que estar normalizada (lo que conseguimos dividiendo por la superficie total del terreno). De esta forma tendremos

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = \frac{4L^2}{16L^2} = \frac{1}{4} = 0.25$$

La entropía de Gibbs asociada a este proceso viene dada por la expresión:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln p_i = k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln \frac{1}{p_i}$$

En la que sustituyendo valores y operando:

$$S = -k_B \cdot 4\left(\frac{1}{4}\ln\frac{1}{4}\right) = k_B \cdot \ln 4 = 1,386294361 \cdot k_B$$

### 2) División b):

$$p_1 = \frac{L^2}{16L^2} = \frac{1}{16} = 0,0625$$
  $p_2 = \frac{3L^2}{16L^2} = \frac{3}{16} = 0,1875$   $p_3 = \frac{4L^2}{16L^2} = \frac{1}{4} = 0,25$   $p_4 = \frac{8L^2}{16L^2} = \frac{1}{2} = 0,5$ 

La entropía de Gibbs asociada a este proceso viene dada por la expresión:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln p_i = k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln \frac{1}{p_i}$$

En la que sustituyendo valores y operando:

$$S = -k_B \cdot \left(\frac{1}{16} \ln \frac{1}{16} + \frac{3}{16} \ln \frac{3}{16} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

$$S = k_B \cdot \left(\frac{1}{16} \ln 2^4 + \frac{1}{4} \ln 2^2 + \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{3}{16} \ln 2^4 - \frac{3}{16} \ln 3\right)$$
$$S = 1,1803004557 \cdot k_B$$

3) División c):

$$p_1 = \frac{8L^2}{16L^2} = \frac{1}{2} = 0.5$$
  $p_2 = p_3 = p_4 = \frac{8L^2}{48L^2} = \frac{1}{6} = 0.167$ 

La entropía de Gibbs asociada a este proceso viene dada por la expresión:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln p_i = k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln \frac{1}{p_i}$$

En la que sustituyendo valores y operando:

$$S = -k_B \cdot \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + 3\left(\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6}\right)\right)$$
$$S = \frac{k_B}{2} \cdot (\ln 2 + \ln 6)$$
$$S = 1,242 \cdot k_B$$

4) División d):

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{4} = 0.25$$
  $p_3 = \frac{2L^2}{16L^2} = \frac{1}{8} = 0.125$   $p_4 = \frac{6L^2}{16L^2} = \frac{3}{8} = 0.375$ 

La entropía de Gibbs asociada a este proceso viene dada por la expresión:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln p_i = k_B \cdot \sum_{i} p_i \ln \frac{1}{p_i}$$

En la que sustituyendo valores y operando:

$$S = -k_B \cdot \left( 2\left(\frac{1}{4}\ln\frac{1}{4}\right) + \frac{1}{8}\ln\frac{1}{8} + \frac{3}{8}\ln\frac{3}{8} \right)$$

$$S = k_B \cdot \left(\frac{1}{2}\ln4 + \frac{1}{8}\ln8 + \frac{3}{8}\ln\frac{8}{3}\right)$$

$$S = 1,3208 \cdot k_B$$

Como era de esperar en el caso equiprobable [División a)] la entropía es mayor ya que en él poseemos menor información sobre el sistema.

Nota histórica:

Un planteamiento como el anterior puede ser utilizado para estudiar rigurosamente el

funcionamiento correcto de los mecanismos de dirección de las V-1 y V-5 utilizadas por los alemanes durante la Segunda Guerra Mundial parar bombardear Londres; o también, en caso de estar completamente seguros de la bondad del mecanismo guiador, para asegurar si estos buscaban destruir objetivos puramente militares o, por el contrario, buscaban conclusiones obtenidas de este análisis de las posiciones de caída de las bombas, por lo que puede decirse con casi total seguridad que fue realizado por los científicos ingleses de la época.

Ejemplo 3. Se pretende que demuestre de forma analítica la aseveración que recoge el conocido proverbio "Una imagen vale más que mil palabras". Para ello suponga que el texto que escribe usando un vocabulario formado por 100000 palabras diferentes y que todas ellas son equivalentes; es decir, que se usan regularmente sin ninguna predilección por una u otra. También, que la imagen de la que hablamos es la que puede observarse en un monitor típico de ordenador personal cuya resolución es de 640 x 480 píxeles (puntos del retículo visible), que se iluminan con 16 colores distintos.

Para ello evalúe la información obtenida en cada uno de los procesos aleatorios por medio de la entropía que los caracteriza. ¿Cuanto más vale una que la otra?

### Entropía de las mil palabras

Tenemos 10<sup>5</sup> palabras, luego la probabilidad de escoger una determinada, por estar en el caso equiprobable es

$$p = \frac{2}{10^5}$$

De forma que la entropía de una palabra es

$$S_1 = k_B \cdot \ln 10^5 = k_B \cdot 5 \cdot \ln 10$$

Como hemos de coger mil palabras

$$c = 1000S_1 = k_B \cdot 5000 \cdot ln10 = 11512,92547 \cdot k_B$$

## Entropía de la imagen

Como tenemos 640 x 480 píxeles con 16 colores distintos

$$S_{imagen} = k_B \cdot \ln 16^{640 \cdot 480} = k_B \cdot (640 \cdot 480) \cdot ln 16 = 851739,2555 \cdot k_B$$

Vemos que la entropía es mayor en la imagen que en las mil palabras en la siguiente proporción

$$\frac{S_{imagen}}{S_{imagen}} = 73,9811317$$

V. Metodología: ¿Cómo? y ¿Por qué?

En este apartado, se tratará de dar una idea de cómo se podría plantear este seminario en cada uno de los niveles. Los contenidos que hemos visto hasta ahora son los que creemos que el profesor debería dominar, independientemente del nivel al que se quiera adaptar el seminario propuesto. También es necesario que el profesor domine los contenidos científicos a enseñar, ya que ha de saber transmitir y conocer las dificultades de aprendizaje que presenta este tema y ser capaz de adaptar los contenidos a varios cursos. Cualidades que principalmente se consiguen con la experiencia, aunque es necesario que sea consciente de ello y reflexivo en la manera de ejercer su profesión. Por supuesto, respetamos la libertad de cátedra a la hora de impartir el seminario, y somos conscientes, de que sin haberlo probado o impartido a algún grupo de alumnos, no podemos realizar un trabajo más profundo, ni decir que ha funcionado o funcionaría mejor o cuáles son los problemas más comunes que nos podemos encontrar. Para poner en práctica el seminario, el profesor tiene que dedicar tiempo para adaptarlo a los distintos cursos y tener ilusión en los objetivos que se pretenden alcanzar.

No obstante, en el transcurso del Máster, en distintas asignaturas, se ha mencionado reiteradamente el tema de la diversidad del alumnado y la necesidad de que un profesor comprenda y trate de satisfacer dicha diversidad, algo bastante difícil. Por ello, consideramos que es complicado, evaluar todos los posibles problemas, conocer todas las difícultades y entresijos que se puedan presentar o incluso saber cómo funcionará mejor cada vez que se imparta el seminario, aunque es muy probable que existan ciertas difícultades comunes entre los alumnos, independientemente de la clase y nivel del mismo.

De siempre es sabido que no a todos los alumnos les gustan los mismos profesores, hay alumnos que los prefieren que sean más exigentes, otros (muchos) que no lo sean tanto, etc. Puede ocurrir, que a unos les guste la manera de enseñar de un profesor y otros en cambio les disguste. Ahora bien, la mayoría de los alumnos se fijan en las características que atienden más a la personalidad, esto es, que el profesor sea: consecuente, puntual, humano, competente, trabajador, justo, legal, incluso disciplinario sin que se llegue a dictador, etc. De algunas preguntas formuladas a adolescentes, sabemos que son esta serie de características o valores las que defienden de un profesor, es más, esperan que ejerza su rol de profesor, que no sea un "amigo", pero sin ser frío y lejano. Además, un profesor debería poseer otras habilidades que ayuden a que la mayoría de alumnos estén motivados, interesados y aprendan: situación en el aula a la hora de explicar, tono de voz, claridad expositiva... Además, el profesor debe fomentar un buen clima de clase y trabajo, aunque los factores ambientales y sociales del entorno del aula, así como las familias, siempre influirán en todos los aspectos de la clase. El profesor ha de adecuar su práctica educativa a estas circunstancias, siendo éste el

principal motor para hacer que el alumnado tenga una actitud positiva y muestre ilusión por la asignatura.

Dicho esto, empecemos tratando los contenidos de cada apartado y para cada curso (dependiendo en cual se quiera realizar el seminario):

- 1) El primer apartado ("Un poco de historia") trata de la evolución de la Termodinámica, desde los griegos hasta el siglo XX, incluyendo en este último siglo la Mecánica Estadística. Este apartado no es profundo en contenidos ni en dificultad:
- A) En 4º de la E.S.O. proponemos que no se extienda hasta el final, puesto que, como veremos más adelante, no se mencionará la parte estadística por motivos que se detallarán después. Por ello, parece innecesario añadir esta parte si luego no se va a mencionar.
- B) En los cursos de Bachillerato (primero, segundo, Internacional y optativas propias de cada Instituto) se puede tratar el primer apartado de principio a fin, pues en cursos anteriores ya se han mencionado si no todos, sí la mayoría de los descubrimientos que se tratan en esta parte.
- 2) El segundo apartado ("Objeto de la Termodinámica") versa de los antecedentes a los contenidos principales. Consta de unas definiciones simples y necesarias para fundamentar el resto de la explicación. Uno de los propósitos de este apartado, es que el alumnado se dé cuenta de la necesidad de especificar lo que se va a estudiar, con sus condiciones iniciales o de partida y sus características, para poder conocer los límites del modelo en estudio. Independientemente del curso, debe de hacerse hincapié en que "un sistema intercambia materia, energía e información con el entorno" así como en el concepto de adiabático, pues se usarán más adelante.
- A) En 4º de la E.S.O. no sería necesario profundizar demasiado en las descripciones del estado del sistema, aunque sí destacar los tipos de sistema y las características de los mismos.
- B) En los cursos superiores se debe destacar lo que es un sistema aislado y dejar bien claras ambas descripciones, la macroscópica y, por supuesto, la microscópica, así como las principales diferencias entre ellas.
- 3) En el tercer apartado del seminario se trata la Termodinámica desde el punto de vista clásico. En dicho apartado, aparecen mayores dificultades, sobre todo para los cursos de menor nivel, como era de esperar.
- A) En 4º de la E.S.O. los subapartados de: "Primer Principio" (enunciado en un lenguaje más sencillo y haciendo hincapié en el ejemplo de la casa, para facilitar la comprensión),

"Trabajo" (evitando las integrales y poniendo especial atención, por su dificultad, en el trabajo adiabático), "Calorimetría: Capacidades", "Segundo Principio" y "procesos reversibles e irreversibles", se pueden tratar sin mucha dificultad y sin que sea necesaria una gran adaptación. En este curso, el problema reside en definir la energía interna de la manera en la que está escrito, esto es, empleando la definición de función de estado. En mi opinión, se debería definir primero lo que es el calor (más intuitivo), dejar claro que es diferente a la temperatura y luego relacionar la energía interna con el trabajo y el calor. Finalmente, para introducir de manera sencilla, la Entropía, como se habla de procesos reversibles e irreversibles, se puede indicar que el Segundo Principio trata de esto y que la función que da cuenta de ello es la Entropía. Con esto se llegaría al final de lo que se puede tratar en el seminario, a este nivel.

B) En los cursos superiores de Bachillerato, el problema de la definición de función de estado debería estar solventado, o por lo menos sería menor ya que en la parte del campo gravitatorio se define a la hora de tratar las fuerzas conservativas y la energía mecánica. Por ello, la definición de calor y de energía interna se puede realizar como está, que es más correcto a como habitualmente se plasma en los libros. Es necesario que la explicación de función de estado, tenga lugar en primero de Bachillerato, para que, los alumnos que no cursen la asignatura de Física en 2º de Bachillerato puedan seguir el seminario sin complicación. Otros puntos para detenerse, principalmente en los primeros cursos, es en las operaciones matemáticas (en el subapartado de la Entropía) para que no se asusten y puedan comprender el seminario. Las integrales en estos cursos se pueden sustituir por sumatorios y así evitar los comentarios: "eso no lo hemos dado", "no es de este nivel", "es que las Matemáticas son difíciles", detrás de lo que se pueden respaldar y perder la motivación. Además de todo esto, es necesario dar énfasis, más que al desarrollo matemático, al significado macroscópico de Entropía, su relación con la reversibilidad y la naturaleza, las conclusiones que se obtienen del segundo principio, los procesos reversibles e irreversibles, el Universo y los sistemas aislados. destacando que las afirmaciones son para sistemas aislados. El ejemplo de calentar la leche de una manera u otra es bastante claro para poder establecer con ejemplos cotidianos qué es mejor si gastar o no más entropía.

También, se sobreentiende que ha de destacarse la importancia de lo que se ha mencionado anteriormente para el curso de 4º de la E.S.O.

4) En el último apartado "Un poco más allá de la Termodinámica Clásica", se trata la parte más reciente de la Termodinámica, o más bien una parte muy relacionada con ella: la

Mecánica Estadística. En este apartado, se trata la visión microscópica de la Entropía empleando el concepto de probabilidad de manera básica y sencilla. Ahora bien, según los Reales Decretos 52/2007 y 1393/2007, que establecen el currículo de las enseñanzas de la E.S.O. y del Bachillerato respectivamente, desde 3º de la E.S.O. en la asignatura de Matemáticas se comienzan a enseñar los conceptos de probabilidad, que se continúan en los cursos posteriores de 4º de la E.S.O. y Bachillerato. Estos conceptos servirán para explicar el último apartado, de modo que se puede apreciar el carácter interdisciplinar de este seminario. Al finalizar este apartado, se trata de explicar hasta qué punto se pueden mezclar y diferenciar los conceptos de Entropía y desorden.

Conviene insistir en que, este apartado, se torna difícil de explicar y más aún de entender en 4º de la E.S.O., por eso donde mayor importancia adquiere es en Bachillerato.

Los conceptos de probabilidad se llevan viendo desde 3º de la E.S.O., como se ha mencionado. Es decir, se han tratado las suficientes veces, como para que el concepto básico esté claro y se le pueda buscar una aplicación reforzando así la utilidad de las Matemáticas, siempre acompañadas de comentarios como: "yo, es que soy de letras", "es que, ¿para qué vale?" etc. pero sin tratar grandes desarrollos matemáticos.

También, sería el apartado más complicado por ser el más novedoso dentro de la Física y Química, pues ni se contempla en el currículo ni es habitual en los Institutos (salvo alguna optativa que pudiera ofertar el centro). Por ello, es al que más atención hay que prestar, aunque con la base o repaso que se ha dado en los apartados anteriores, puede resultar menos difícil.

Primeramente, se trata de explicar los conceptos de micro y macroestado, que inevitablemente desembocan en mencionar y relacionarlos con la Entropía. Además, se añaden ejemplos para afianzar el entendimiento de estos conceptos; por supuesto si el profesor, al realizarlo varias veces, encuentra otros que atienden mejor a la capacidad de aprendizaje y resuelven mejor las dificultades que se plantean en torno a ellos, mejor aún.

La parte en la que se trata la información, puede ser la más dificil y turbia de explicar, nosotros proponemos los contenidos más básicos de ese tema y dos ejemplos que pueden ayudar a su entendimiento, aunque si el profesor decide que no es muy apropiada para este nivel, es la parte que puede ser prescindible del apartado.

Además, se hace alusión al concepto de desorden y su relación/no relación con la entropía, con el fin de que adquieran pensamiento crítico a la hora de comparar el concepto de entropía

con las definiciones que vienen en los libros de texto. De esta manera, se pretende contribuir a que el alumno sea consciente de que los libros de texto son meros ayudantes, por lo que tienen que acostumbrarse a ampliar el material bibliográfico de donde toman el conocimiento y ser conscientes del hecho de que no hay verdades absolutas, nada más lejos.

Finalmente, se añaden unos ejemplos para afianzar la nueva definición de Entropía y pueda vislumbrarse un poco su utilidad en cualquier campo, tanto en la demostración de refranes como en la utilización para realizar entregas desde aviones sobre un terreno.

Éste es el método que nosotros proponemos y que creemos que con él se pueden conseguir los objetivos propuestos al principio de este trabajo, no olvidemos que ese es el fin del seminario. Aunque proporcionamos una pequeña guía, el profesor tiene libertad metodológica para conseguir los objetivos y el aprendizaje de los contenidos propuestos.

Además, aconsejamos que el seminario se realice fuera del aula, pues la idea de realizar actividades fuera de la rutina motiva más a los alumnos, ya sea realizar prácticas (algo más habitual) o, en este caso, asistir a un seminario, actos propios de una carrera científica.

VI. Justificación y conclusiones.

En este apartado, se tratará de comentar la justificación y alguna conclusión que se puede extraer de este trabajo. Adaptar los contenidos, los conocimientos y ponerse en el lugar de un alumnos de "x" nivel, de manera que pueda seguir la exposición, ha hecho que la preparación, descripción y escritura de este trabajo haya resultado difícil y un reto complicado

Con esta actividad se pretende que los alumnos adquieran espíritu crítico con lo que leen, con lo que escuchan etc., que adquieran visión predictiva, que puedan interrelacionar lo que aprenden en otras materias y la utilidad que tienen, que experimenten otra manera de aprender conocimientos y recibir información. También, se pretende que participen, pregunten, discutan y establezcan un debate.

No sería la primera vez en la vida de un profesor, en que ciertos contenidos y conceptos que se consideran básicos o fácilmente entendibles, a la hora de explicarlos resulten de un grado de dificultad mayor de lo esperado, aunque la experiencia de los años de docencia permitirían que el profesor conociera estas dificultades. Por esto, somos conscientes de que esta propuesta al principio estará menos pulida, pero con los años, el profesor la irá trabajando y adaptando de manera que conozca los puntos débiles (aunque también los fuertes).

Desde mi corta experiencia en el Practicum del Máster, puedo afirmar que gran parte de los alumnos, independiente del nivel que se exija, tenderán a pedir que se les propongan actividades que les haga realizar un esfuerzo menor. Además, alumnos de la misma edad, unos en el Bachillerato "normal" y otros en el Bachillerato Internacional, aprendían contenidos curriculares, aunque los segundos con más profundidad e incluso otros que no entraban en el currículo de Castilla y León. La diferencia es que en el Bachillerato Internacional el número de alumnos era la mitad o un tercio de los que había en un aula del Bachillerato común, lo cual es un factor muy importante no sólo a la hora de explicar, si no a la hora de dedicar tiempo a los alumnos, hecho que influye directamente en la motivación y aprendizaje del alumnado. Por tanto, este seminario se podría impartir, si desde el principio de curso se sientan bien las bases y los medios, pues creemos que los alumnos la capacidad de entenderlo, la poseen.

Además de esto, un profesor con las cualidades mencionadas, que es organizado, muestra interés, se esfuerza y tiene ilusión, fomentará éstos valores en el alumnado, favoreciendo la realización de estas actividades. A esas edades, los alumnos valoran mucho este tipo de cualidades.

El mayor problema que se puede encontrar a este trabajo, es el hecho de no haber podido ponerlo en práctica, principalmente debido a la sucesión de los acontecimientos y la

organización y temporalización de las asignaturas del Máster. Con la puesta en práctica, aunque sólo fuera en el curso 2013/2014 podríamos haber tenido algún resultado que nos sirviera para conocer las dificultades que encuentrarían los alumnos y el profesor a la hora de realizar este seminario, hecho que hubiera ayudado a que el trabajo fuera más completo y una guía mejor.

La organización, la planificación docente y la preparación de las clases, prácticas o cualquier otra actividad es de vital importancia en el ejercicio de la profesión de un profesor, y el éxito de la asignatura depende en gran parte de ello. Por ello, este trabajo trata de reflejar una pequeña guía de preparación de un seminario con el fin de: profundizar en contenidos que se encuentran en el currículo de Castilla y León, interrelacionar algunos de los contenidos con los de otras materias y finalmente, enseñar y tratar algunos conocimientos más actuales que se asientan sobre los curriculares. Con esto, se pretende transmitir la evolución del pensamiento científico, la necesidad del mismo, la novedad..., despertar el interés y la curiosidad por la ciencia y dar cuenta de la gran cantidad de cosas que se ignoran y el placer que supone ir descubriendo algunas de ellas. Como guía que es, no se quiere dar a entender cómo tiene que dar un profesor su clase ni mucho menos, si no al contrario, somos conscientes de la dificultad, esfuerzo y dedicación que el profesor tiene que hacer a la hora de llevar a cabo este seminario y adaptarlo al nivel, hechos que representan una labor costosa y la parte más importante del mismo.

VII. Bibliografía.

- Aguilar Peris, J., "Curso de Termodinámica", Editorial Alhambra Longman (1994).
- Apuntes de Termodinámica de 2º curso de Licenciatura en Físicas del profesor Carlos Casanova, Universidad de Valladolid (2008/2009).
- Apuntes del "Diablo" (Física Estadística), 4º curso de Licenciatura en Físicas del profesor Jose Carlos Cobos y alumnos.
- Baierlein, R., "Entropy and the second law: A pedagogical alternative", American Journal of Physics, 62 (1), enero (1994).
- Ben-Naim, A., "La entropía desvelada", Editorial Tusquets, 1ª Edición (2011).
- Decreto 52/2007, de 17 de mayo, por el que se establece el currículo de la Educación Secundaria Obligatoria en la Comunidad de Castilla y León. Consejería de Educación. Junta de Castilla y León. Suplemento al BOCyL nº99 (23 de mayo de 2007).
- Corning Peter A. y Jay Kline, Stephen., "Thermodynamics, Information and Life Revisited,
  Part I: "To be or Entropy", Sistems Research and Behavioral Science, Syst. Res. 15, 273-295
  (1998).
- Feynman, R. P., "Seis piezas fáciles", Editorial Crítica (2002).
- Feynman, R. P., "The Feynman lectures on Physics" (1971).
- Grandy, Jr. W. T., "Entropy and the Time Evolution of Macroscopic Systems", Editorial Oxford Science, 1<sup>a</sup> Edición (2008).
- Grandy, Jr. W. T., "Resource Letter ITP-1: Information Theory in Physics". American Journal of Physics; 65 (6), junio (1997).
- Leff, H. S., "Entropy, Its Language, and Interpretation", Foundations on Physics, 37: 1744–1766 (2007).
- Ley Orgánica 2/2006, de 3 de mayo, de Educación. Jefatura del Estado. BOE nº106 (4 de mayor de 2007).
- Martínez, I., "Termodinámica básica y aplicada", Editorial Dossat (1992).
- Morowitz, H. J., "Entropía para biólogos", Editorial H. Blume, 1ª Edición (1978).
- Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales. BOE nº 260 (30 de octubre de 2007).
- Roederer, J. G., "Information and its role in nature", Editorial Springer, (2005).
- Ruiz Mariscal, A., "To Measure what Information is Measurable", FIS2005.
- Shiner, J. S. y Davison, M., "Simple measure for complexity", The American Physical Society. 59, 1459 (1999).
- Tejerina García, A. F., "Termodinámica", volumen I, Editorial Paraninfo, 1ª Edición (1996).

- Tipler, P. A. y Mosca, G., "Física", volumen I. Editorial Reverté, 5ª Edición (2006).
- Zemansky, M. W. y Dittman R. H., "Calor y Termodinámica", Editorial McGraw Hill, 6<sup>a</sup> Edición (1990.